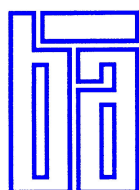
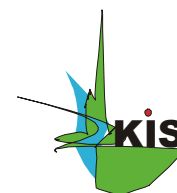


 Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny



Wydział Budownictwa i Architektury
Katedra Inżynierii Sanitarnej



Zakład Technologii Wody, Ścieków i Odpadów

**Materiały pomocnicze do ćwiczeń laboratoryjnych z
Podstaw Technologii Wody i Ścieków**

**Dr inż. Jacek Mazur, dr hab. inż. Anna Iżewska,
dr hab. inż. Marzena Gibczyńska prof. ZUT**



Luty 2012/Kwiecień 2015

Spis treści:

Wstęp.....	3
Informacje ogólne dotyczące przedmiotu Technologia wody i ścieków.....	4
Ogólne wymagania dotyczące sprawozdań.	6
Adsorpcja zanieczyszczeń wody na węglu aktywnym	7
Koagulacja i flokulacja zanieczyszczeń.....	18
Napowietrzanie wody.....	30
Ozonowanie wody.....	44

Załączniki:

Zał. 1. Zasady BHP w laboratorium chemicznym.....	55
Zał. 2. Objasnienia symboli zagrożeń oraz zwrotów wskazujących stopień zagrożenia i określających warunki bezpiecznego stosowania odczynników chemicznych	58
Zał. 3. Podstawowe wyposażenie i czynności laboratoryjne wykonywane podczas ćwiczeń laboratoryjnych z zakresu chemii sanitarnej, oczyszczania wody i ścieków.....	64
Zał. 4. Wskazówki dotyczące korzystania ze spektrofotometru SPEKOL – 11.76	

Wstęp

Materiały obejmują informacje dotyczące ćwiczeń laboratoryjnych, w zakresie Technologii wody i ścieków. Przedmiot prowadzony jest na kierunku Inżynieria Środowiska S1

Materiały zawierają instrukcje do wykonania poszczególnych ćwiczeń laboratoryjnych, uproszczone instrukcje obsługi wykorzystywanych urządzeń, zasady BHP obowiązujące w laboratorium, objaśnienia zwrotów wskazujących stopień zagrożenia i określających warunki bezpiecznego stosowania odczynników chemicznych.

Opis wykonania poszczególnych ćwiczeń, oprócz praktycznych aspektów wykonania ćwiczenia, zawiera także przykładowe przeliczenia potrzebne do opracowania wyników pomiarów.

W załącznikach zamieszczono dodatkowe informacje, których znajomość jest wymagana do poprawnego wykonania niektórych ćwiczeń i opracowania uzyskanych wyników.

Informacje ogólne dotyczące przedmiotu Podstawy Technologii Wody i Ścieków

Przedmiot prowadzony w wymiarze 30h wykładów i 15h ćwiczeń laboratoryjnych w:

Zakładzie Technologii Wody, Ścieków i Odpadów

Katedrze Inżynierii Sanitarnej

Wydziale Budownictwa i Architektury

Na kierunku Inżynieria Środowiska S1; II rok; semestr 4.

Na zaliczenie przedmiotu składa się zaliczenie ćwiczeń laboratoryjnych i egzamin.

Ćwiczenia laboratoryjne odbywają się w podgrupach laboratoryjnych w terminach przewidzianych w planie zajęć.

Wykłady prowadzone są w układzie 2 godziny lekcyjne co tydzień, a zajęcia laboratoryjne, według przyjętego harmonogramu w podgrupach laboratoryjnych, w sumarycznym wymiarze 15 godzin lekcyjnych.

Sposób udostępniania materiału, przedstawianego na wykładach, podane będą na wykładzie.

Bieżące informacje dotyczące tematów, harmonogramu zajęć laboratoryjnych, instrukcje do ćwiczeń laboratoryjnych, informacje uzupełniające (BHP, podstawowe wyposażenie i urządzenia laboratoryjne, wskazówki dotyczące obsługi urządzeń laboratoryjnych wykorzystywanych w trakcie ćwiczeń) umieszczane są, w odpowiednim folderze, pod adresem: aizewska.zut.edu.pl, mazur.zut.edu.pl i/lub będą podawane na bieżąco przez prowadzących zajęcia.

Aby zaliczyć przedmiot należy wykonać wszystkie ćwiczenia laboratoryjne, przygotować prawidłowo, co najmniej jedno, sprawozdanie z ćwiczeń laboratoryjnych (ocenione na minimum 3 punkty w skali 0-6 punktów), uzyskać minimum 50% punktów za każdą z „wejściówek” (3 pytania oparte o treść instrukcji, z czego jedno może dotyczyć podstawowych przeliczeń, oceniane w skali 0-2 pkt. za każde) oraz zaliczyć materiał teoretyczny obejmujący swoim zakresem ćwiczenia laboratoryjne.

Zajęcia laboratoryjne trwają 3 lub 4 godziny lekcyjne (2h 15 min. lub 3h zegarowe). Każda grupa laboratoryjna podzielona jest na zespoły i wykonuje ćwiczenia zgodnie z obowiązującym w danym semestrze planem. Podziału należy dokonać tak, aby liczebność poszczególnych grup i zespołów (4-6 osób) nie odbiegała znacznie od siebie.

Przed wykonaniem ćwiczenia zespoły powinny zapoznać się instrukcją do danego ćwiczenia (można je pobrać z folderu sieciowego – adres: aizewska.zut.edu.pl, mazur.zut.edu.pl). Wcześniejsze zapoznanie się z instrukcją jest warunkiem przystąpienia do wykonania ćwiczenia. Przed wykonaniem ćwiczenia należy udzielić odpowiedzi na trzy pytania oparte o treść instrukcji („wejściówka”). Każda odpowiedź jest punktowana (0-2 punkty), a do zaliczenia ćwiczenia należy, za każde z ćwiczeń, uzyskać minimum 50% punktów (3 punkty).

Bezpośrednio po wykonaniu ćwiczenia zespół podaje osoby (1 lub 2 osoby) przygotowujące sprawozdanie oraz w terminie do 10 dni kalendarzowych przygotowuje sprawozdanie z danego ćwiczenia (jedno sprawozdanie na zespół wykonujący ćwiczenie). Jeżeli termin oddania sprawozdania przypada na dzień wolny od zajęć to termin oddania przesuwa się na najbliższy dzień zajęć na Uczelni. Sprawozdania można oddawać osobiście u prowadzących zajęcia lub zostawić w laboratorium. Każdy z członków zespołu powinien, co najmniej raz, wystąpić w roli przygotowującego sprawozdanie. Ogólne wymagania dotyczące sprawozdań podane są w materiałach pomocniczych do ćwiczeń, a szablon strony tytułowej oraz listy sprawdzającej jest do pobrania z folderu aizewska.zut.edu.pl, lub mazur.zut.edu.pl.

Uzyskanie zaliczenia z ćwiczeń laboratoryjnych opiera się na:

1. wykonaniu wszystkich przewidzianych planem ćwiczeń laboratoryjnych,
2. uzyskaniu minimum 50% punktów za każdą z wejściówek,
3. poprawnym przygotowaniem i przyjęciu przez prowadzących kompletnych sprawozdań z wykonanych ćwiczeń (dotyczy autorów sprawozdań),
4. znajomości treści i zawartości sprawozdań,
5. znajomości stosowanych w sprawozdaniach algorytmów obliczeń,
6. umiejętności uzasadnienia poprawności wniosków dotyczących wykonanych ćwiczeń,
7. znajomości materiału teoretycznego związanego z wykonywanym ćwiczeniem.

Zaliczenie ćwiczeń laboratoryjnych będzie średnią ważoną z oceny wynikającej z sumy ilości punktów za „wejściówki” (średnich jeżeli „wejściówki” były poprawiane) i średniej ilości punktów za przygotowane sprawozdania liczonej wg skali:

Procent punktów	Ocena
do 60%	3,0
(60% - 70%>	3,5
(70% - 80%>	4,0
(80% - 90%>	4,5
powyżej 90%	5,0

Ogólne wymagania dotyczące sprawozdań

Sprawozdanie należy przygotować w formie drukowanej (z ponumerowanymi stronami). Po wydrukowaniu, a przed oddaniem, sprawozdanie powinno zostać przeczytane i sprawdzone. Na stronie tytułowej należy podać nazwę przedmiotu (+rok, semestr, kierunek, grupa laboratoryjna), tytuł ćwiczenia, datę i godzinę wykonania ćwiczenia oraz skład zespołu wykonującego ćwiczenie z podpisami i zaznaczeniem osób przygotowujących sprawozdanie. Sprawozdanie powinno zostać oddane w ciągu 10 dni od daty wykonania ćwiczenia.

Poprawnie przygotowane sprawozdanie zawiera:

- krótki wstęp zawierający podstawowe informacje dotyczące badanego procesu i syntetyczny opis wykonania ćwiczenia,
- zebrane w sposób czytelny wszystkie dane i wielkości pomierzone uzyskane w czasie zajęć oraz wyniki wymaganych przeliczeń,
- zebrane w sposób czytelny ostatecznie przyjęte wyniki,
- wymagane wykresy,
- wnioski,
- wykaz źródeł i materiałów, które stanowiły źródło treści zamieszczonych w sprawozdaniu (fragmenty cytowane – w tym z innych sprawozdań – należy zaznaczyć podając źródło i autora oryginalnej treści).

Kryteria oceny sprawozdania:

- terminowość oddania,
- kompletność (w zakresie ogólnych wymagań oraz opracowania wyników i wniosków zgodnie z tymi podanymi w instrukcji),
- poprawność wykonanych przeliczeń,
- poprawność graficznego opracowania wyników (wykresy),
- zakres i poprawność sformułowanych wniosków oraz ich stopień powiązania z własnymi wynikami,
- poprawność zastosowań fachowego słownictwa,
- poprawność językowa opisów,
- forma.

Każde oddane sprawozdanie jest sprawdzane i komentowane są popełnione błędy. Sprawozdania oddawane przez następne zespoły i zawierające powielone fragmenty bez poprawienia błędów będą zwracane do poprawy.

Sprawozdania po poprawieniu należy oddawać łącznie z poprzednim egzemplarzem zawierającym naniesione uwagi.

Do każdego sprawozdania należy dołączyć, wypełnioną i podpisaną, listę sprawdzającą.

Aktualny wzór strony tytułowej sprawozdania i listy sprawdzającej, w formie pliku Word-a, należy pobrać z sieci (folder: mazur.zut.edu.pl).

Adsorpcja zanieczyszczeń wody na węglu aktywnym

Zjawisko występujące na granicy dwóch faz, polegające na powstaniu różnic pomiędzy przeciętnym składem wnętrza faz, a składem warstw przylegających do powierzchni rozdziału, nazywamy **adsorpcją**. Zachodzi ona prawie zawsze w przypadku zetknięcia się gazów lub cieczy (**adsorbat**) z fazą stałą. W wyniku procesu adsorpcji cząsteczki adsorbentu na powierzchni ciała stałego zwanego **adsorbentem** tracą swobodę ruchu.

W zależności od sił działających na cząsteczki fazy ciekłej lub gazowej w warstwie przylegającej do adsorbentu, adsorpcja może mieć charakter fizyczny lub chemiczny. Obydwa te rodzaje adsorpcji znacznie się różnią.

Adsorpcja fizyczna jest wynikiem oddziaływań międzycząsteczkowych typu van der Waalsa między cząsteczkami adsorbentu i powierzchniowymi adsorbentu. Jest ona procesem odwracalnym i cechuje ją niewielki efekt cieplny (kilkadziesiąt kJmol^{-1}). Cząsteczki substancji zaadsorbowanej mogą tworzyć w tym przypadku warstwę o grubości odpowiadającej kilku średnicom cząsteczek adsorbentu.

Adsorpcja chemiczna jest wynikiem tworzenia się wiązań chemicznych między cząsteczkami adsorbentu i cząsteczkami powierzchniowymi adsorbentu. Wymaga ona energii aktywacji i charakteryzuje ją z reguły jednocząsteczkowe pokrycie powierzchni adsorbentu. Energia towarzysząca chemisorpcji jest porównywalna z energią reakcji chemicznych i wynosi ok. 10^2 kJmol^{-1} . W zależności od rodzaju adsorbentu wiązania chemisorpcyjne mogą być jonowe lub koordynacyjne.

Proces adsorpcji kończy się wraz z ustaleniem stanu równowagi dynamicznej. O ile szybkość adsorpcji jest skomplikowaną funkcją wielu parametrów, to opis stanu równowagi układu adsorbent-adsorbat wymaga znajomości trzech wielkości: temperatury, ilości substancji zaadsorbowanej oraz stężenia adsorbentu w fazie ciekłej lub gazowej. W praktyce równowagę adsorpcji bada się przy ustaleniu jednego z parametrów, najczęściej temperatury. Zależność ilości substancji zaadsorbowanej od stężenia równowagowego fazy ciekłej lub gazowej w stałej temperaturze przedstawia się w postaci równania lub graficznie; nazywamy ją izotermą adsorpcji. Wyznacza się ją doświadczalnie, a jej opis matematyczny jest rezultatem teoretycznych rozważań i założeń dotyczących struktury warstwy zaadsorbowanej.

Jedną z prób opracowania teorii procesu adsorpcji zawdzięczamy Langmuirowi. Langmuir w swej teorii adsorpcji założył, że:

1. powierzchnia adsorbentu posiada określoną liczbę miejsc aktywnych, zwanych centrami aktywnymi
2. na jednym miejscu aktywnym może zaadsorbować się tylko jedna cząsteczka adsorbentu
3. wiązanie się cząsteczek adsorbentu z miejscem aktywnym może być fizyczne lub chemiczne
4. zaadsorbowane cząsteczki tworzą warstwę monomolekularną i nie występują między nimi żadne wzajemne oddziaływanie
5. cząsteczki nie wykazują ruchu translacyjnego w płaszczyźnie powierzchni adsorbentu
6. energia adsorpcji jest stała i nie zależy od stopnia pokrycia powierzchni
7. gdy p i $T = \text{const.}$ ustala się równowaga między cząsteczkami zaadsorbowanymi na powierzchni a cząsteczkami fazy objętościowej, tzn. że w stanie równowagi liczba cząsteczek adsorbujących się w jednostce czasu równa się liczbie cząsteczek ulegających desorpcji.

Równanie Langmuira ma postać:

$$y/m = \frac{a \cdot b \cdot C}{1 + b \cdot C} \quad (1)$$

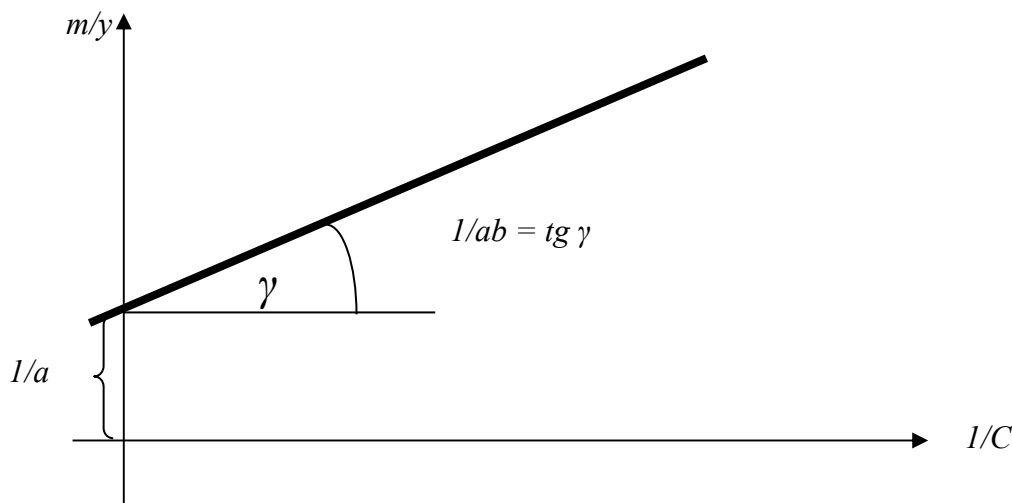
gdzie:

- a, b – stałe (a – ilość substancji zaadsorbowanej w nasyconej, monomolekularnej, warstwie na powierzchni sorbenta; b – stała energii adsorpcji)
- C – stężenie substancji rozpuszczonej, w roztworze, w stanie równowagi
- y – masa substancji zaadsorbowanej
- m – masa adsorbenta

Stałe a i b mają znaczenie teoretyczne, ale można je uzyskać z pomiarów empirycznych. Dla małych stężeń adsorbentu w oczyszczanym roztworze, stałe te można wyznaczyć z wykresu będącego graficznym obrazem przekształconego równania Langmuira;

$$\frac{m}{y} = \frac{1}{a \cdot b} \left(\frac{1}{C} \right) + \frac{1}{a} \quad (2)$$

Na rys.1 przedstawiono wykres izotermy adsorpcji Langmuira z wielkościami niezbędnymi do obliczenia wartości współczynnika a i b . Proces adsorpcji można opisać izotermą Langmuira, jeżeli wykres $m/y = f(1/C)$ jest linią prostą. Izoterma adsorpcji Langmuira jest prawdopodobnie najlepiej znanym równaniem ze wszystkich izoterm opisujących adsorpcję.



Rys.1. Izoterma adsorpcji Langmuira.

W teorii Freundlicha liczba zaadsorbowanych cząsteczek przy całkowitym pokryciu powierzchni adsorbenta nie może być większa od liczby miejsc aktywnych, a powstała

warstwa izoluje działanie sił adsorpcyjnych uniemożliwiając powstanie następnych warstwy, jest to więc teoria sorpcji monomolekularnej. Równanie Freundlicha ma postać:

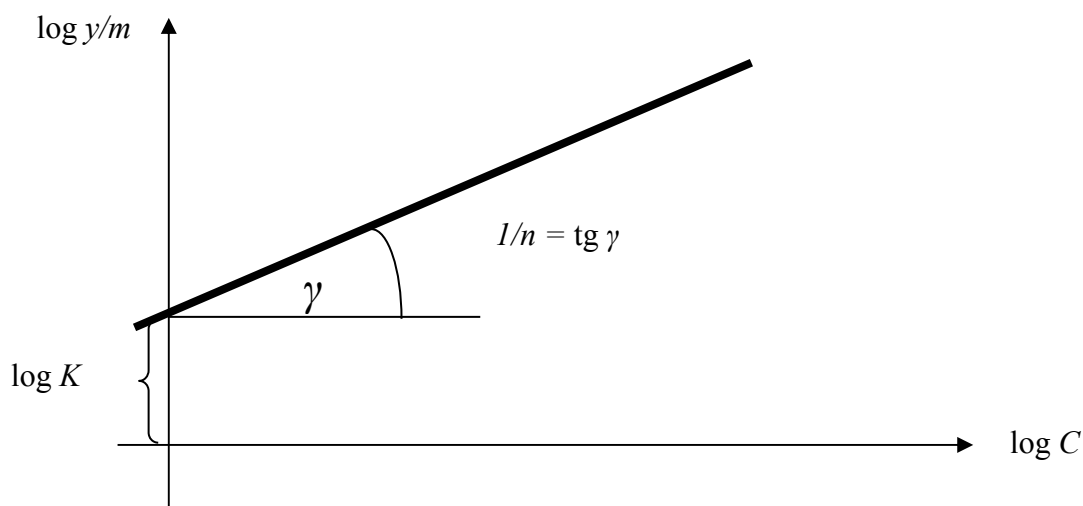
$$y/m = K C^{1/n} \quad (3)$$

gdzie:

K i n – stałe izotermy
 C, y, m – jak wcześniej

Wartość K i n można obliczyć z logarytmicznej postaci równania Freundlicha, a najłatwiej to uzyskać wykreślając zależność y/m od C w układzie podwójnie logarytmicznym. Postać logarytmiczna równania (3) jest następująca:

$$\log y/m = \log K + 1/n \log C \quad (4)$$



Rys.2. Izoterma adsorpcji Freundlicha.

Do opisu adsorpcji wielowarstwowej służy model BET (Brunauer-Emmett-Teller), którego założeniem jest możliwość zastosowania równania Langumira do każdej warstwy adsorpcyjnej. Zgodnie z teorią BET, w miejscach aktywnych adsorbenta zatrzymywane są kolejno pojedyncze, podwójne itd. kompleksy adsorpcyjne adsorbentu.

Równanie izotermy BET ma postać:

$$\frac{y}{m} = \frac{B \cdot a \cdot C}{(C_s - C) \cdot \left[1 + (B - 1) \cdot \frac{C}{C_s} \right]} \quad (5)$$

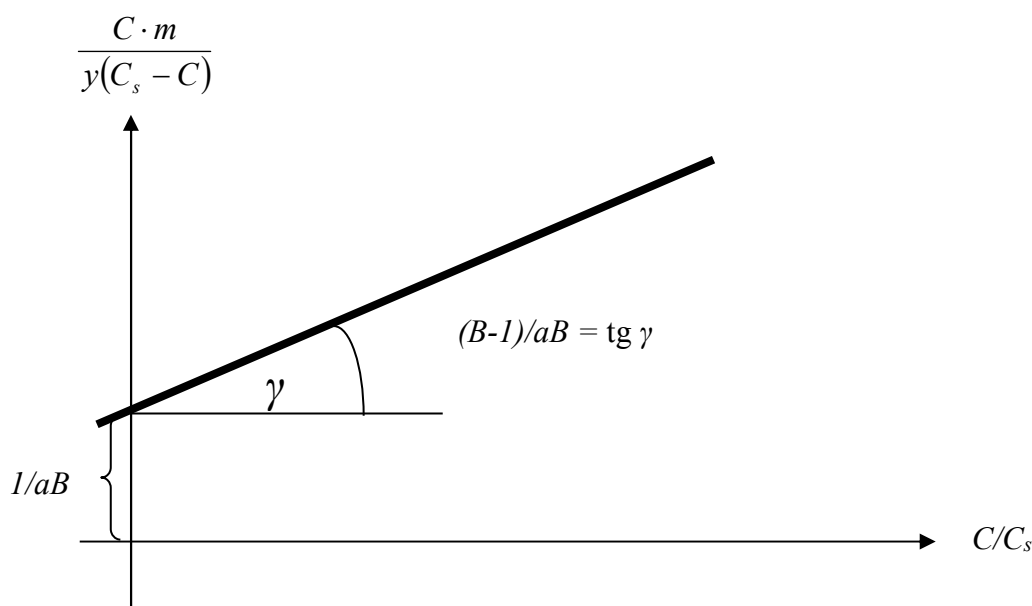
gdzie:

B i a – stałe izotermy (a – j.w.; B – stała energii reakcji z powierzchnią adsorbenta)
 C_s – stężenie nasycenia substancji rozpuszczonej (dla błękitu metylenowego w wodzie $C_s = 35,5 \text{ g/dm}^3$)

Równanie powyższe można zapisać w postaci liniowej,

$$\frac{C \cdot m}{y \cdot (C_s - C)} = \frac{1}{a \cdot B} + \frac{B-1}{a \cdot B} \cdot \left(\frac{C}{C_s} \right) \quad (6)$$

a przedstawiając izotermę w układzie współrzędnych: $(Cm)/[y(C_s-C)]$ i C/C_s można wyznaczyć stałe a i B .



Rys.3. Izoterma adsorpcji BET.

Kształt izotermy adsorpcji (wypukła, wklęsła, liniowa), w układzie $y/m=f(C)$, wskazują na podatność adsorbentu do wiązania się z adsorbentem. Najskuteczniej adsorbowane są zanieczyszczenia, dla których uzyskuje się adsorpcję wypukłą.

Oprócz izoterm adsorpcji (stała temperatura) znane są izobary adsorpcji (stałe ciśnienie) i izostery adsorpcji (stała ilość substancji zaadsorbowanej).

Literatura:

1. Lipiński K. I inni: "Ćwiczenia laboratoryjne z oczyszczania wód i ścieków – wód użytkowych" (skrypt PS)
2. Kowal A.L., Świdorska-Bróż M.: „Oczyszczanie wody”, PWN, Warszawa-Wrocław 1998

Zagadnienia do zaliczenia:

1. Procesy adsorpcji w oczyszczaniu wody (zastosowanie, usuwane adsorbenty)
2. Podstawy teoretyczne procesu adsorpcji (statyka i izotermy adsorpcji)
3. Stosowane adsorbenty i ich charakterystyka
4. Obliczenia (w zakresie wykorzystywanym do opracowania wyników)

Cel i wykonanie ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest wyznaczenie izotermy adsorpcji dla układu wodny roztwór błękitu metylenowego – pylisty węgiel aktywny oraz określenie modelu matematycznego adsorpcji najlepiej dopasowanego do uzyskanych wyników. Wykonanie ćwiczenia polega na umieszczeniu w określonych objętościach roztworu barwnika, o znanym stężeniu, ściśle odważonych porcji pylistego węgla aktywnego. Po doprowadzeniu układu do równowagi (wytrząsanie próbek przez odpowiedni czas) część barwnika ulega adsorpcji na węglu aktywnym. Określając stężenie barwnika w roztworach (poprzez pomiar absorbancji) zawierających różne, znane, naważki węgla aktywnego można obliczyć ilość zaadsorbowanego barwnika (y) i jego stężenie na węglu aktywnym (y/m).

Na wykonanie ćwiczenia składa się:

- przygotowanie określonych naważek pylistego węgla aktywnego
- przeprowadzenie procesu adsorpcji do ustalenia się stanu równowagi
- ustalenie zależności pomiędzy stężeniem barwnika a barwą roztworu
- pomiar stężenia barwnika w roztworach zawierających różne dawki węgla aktywnego (w stanie równowagi)
- opracowanie i wykreślenie zależności (krzywa wzorcowa) $c=f(A)$ (wartości stałych i współczynnika korelacji)
- obliczenie ilości barwnika zaadsorbowanego na węglu aktywnym (y)
- wykreślenie zależności $y/m = f(C)$
- opracowanie (wykreślenie) zależności $y/m = f(C)$; $(Cm)/[y(C_s-C)] = f(C/C_s)$; $m/y = f(1/C)$ oraz $\log y/m = f(\log C)$
- obliczenie, metodą najmniejszych kwadratów, stałych dla poszczególnych izoterm adsorpcji i wartości współczynników korelacji
- opracowanie wniosków, komentarzy i spostrzeżeń.

Uwagi praktyczne:

- *jednym z najdłuższych etapów ćwiczenia jest wytrząsanie próbek do czasu ustalenia się stanu równowagi. W pierwszej kolejności należy przygotować wszystko co jest potrzebne do rozpoczęcia tego etapu*

Przygotowanie określonych naważek pylistego węgla aktywnego

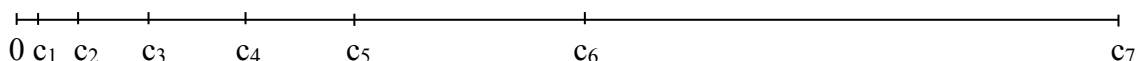
Zakładane ilości węgla wynoszą od 10 mg w górę co 5 mg (**lub inne podane przez prowadzącego**). Praktycznie, dokładne odważenie niewielkich ilości węgla jest trudne. Na specjalnym papierku wagowym, na szalce wagi, należy umieszczać porcje węgla w miarę możliwości odpowiadające założonym ilościom i dokładnie je zważyć. Do późniejszych obliczeń należy przyjąć rzeczywiście odważone ilości węgla z korektą masy węgla pozostałego po zsypaniu naważki do butelki.

Przeprowadzenie procesu adsorpcji do ustalenia się stanu równowagi

Odważone wcześniej porcje węgla należy umieścić w butelkach zawierających po 150 ml roztworu barwnika o stężeniu c_0 (**lub inną objętość podaną przez prowadzącego**, objętość roztworu odmierzać cylindrem). Butelki należy zamknąć gumowymi korkami, umieścić w wytrząsarce i wytrząsać przez okres 45-60 min. Po tym czasie można założyć, że nastąpiło ustalenie się równowagi pomiędzy stężeniem barwnika na węglu aktywnym i w roztworze.

Ustalenie zależności pomiędzy stężeniem barwnika a barwą roztworu

Aby wykorzystać fotometrię do oznaczania stężenia barwnika należy przygotować krzywą wzorcową określającą zależność stężenia roztworu od jego barwy (mierzonej jako absorbancja) $c=f(A)$. W tym celu należy przygotować siedem próbek roztworu barwnika o różnych stężeniach z zakresu od 0 do 10 mg/dm^3 (ppm). Przygotowanie skali wzorców należy rozpocząć od założenia sześciu różnych stężeń w podanym wyżej zakresie (siódma zerowa). Przy doborze kolejnych stężeń należy starać się dobierać je tak aby różnice pomiędzy kolejnymi stężeniami wzrastały wraz ze wzrostem stężenia np.:



Próbki należy przygotować poprzez odpowiednie rozcieńczanie roztworu o stężeniu c_0 w kolbach miarowych o pojemności 100 cm^3 (założenie wartości stężeń, obliczenie i odmierzenie odpowiednich objętości roztworu do kolb i uzupełnienie wodą do kreski). Po przygotowaniu skali wzorców dla każdej z próbek wykonać pomiary absorbancji (w kolejności od najmniejszego do największego stężenia) w kuwecie 1 cm i przy długości fali 690 nm. Na podstawie pomiarów absorbancji roztworów o znanych stężeniach należy ustalić zależność $c=f(A)$ do obliczeń stężeń roztworów o zmierzonej absorbancji.

Pomiar stężenia barwnika w roztworach

Każdą próbkę, zawierającą węgiel aktywny odwirować. W tym celu należy jednakowo napełnić próbki co powinno zapewnić jednakową masę wszystkich próbek (wirówka musi być wyważona). Wirować należy zawsze próbki o jednakowej masie. **Wyważenie próbek jest bardzo istotne ze względu na wysokie obroty wirówki.** Tak przygotowane próbki należy odwirować w wirówce. Czas wirowania 10 minut.

Z każdej z próbek po odwirowaniu pobrać delikatnie próbkę klarownego roztworu i wykonać pomiary absorbancji w kuwecie 1 cm i przy długości fali 690 nm (w kolejności od najmniejszego do największego stężenia). Na podstawie wcześniej ustalonej zależności $c=f(A)$ obliczyć stężenia barwnika w próbkach. Jeżeli zmierzona wartość absorbancji danej próbki wykracza znacznie poza ustaloną wcześniej skalę wzorców próbkę należy dwukrotnie rozcieńczyć (np. 10 ml przesączonej próbki + 10 ml wody) i powtórzyć pomiar absorbancji. W takim przypadku przy obliczeniach stężenia należy uwzględnić stopień rozcieńczenia.

Opracowanie i wykreślenie zależności $c=f(A)$

Sporządzić wykres zależności $c=f(A)$. Metodą najmniejszych kwadratów obliczyć wartości odpowiednich stałych i współczynnika korelacji.

Obliczenie ilości barwnika zaadsorbowanego na węglu aktywnym

W oparciu o znaną objętość oraz początkowe i końcowe stężenie barwnika w roztworach zawierających znane ilości węgla obliczyć ilości barwnika zaadsorbowanego na węglu (jako różnicę ilości barwnika w próbce przed i po adsorpcji).

Wykreślenie zależności $y/m = f(C)$

Sporządzić odpowiedni wykres i na jego podstawie dokonać oceny poprawności uzyskanych wyników. Na podstawie wykresu wyeliminować z dalszych obliczeń wyraźnie błędne pomiary w oparciu o prawidłowość, że wraz ze wzrostem równowagowego stężenia

barwnika w roztworze (c) nie może następować spadek stężenia barwnika zaadsorbowanego na węglu (y/m) .

Wykreślenie zależności

Sporządzić wykresy odpowiednich zależności:

- $y/m = f(C)$
- $(Cm)/[y(Cs-C)] = f(C/Cs)$
- $m/y = f(1/C)$
- $\log y/m = f(\log C)$

Obliczenie stałych dla poszczególnych izoterm adsorpcji

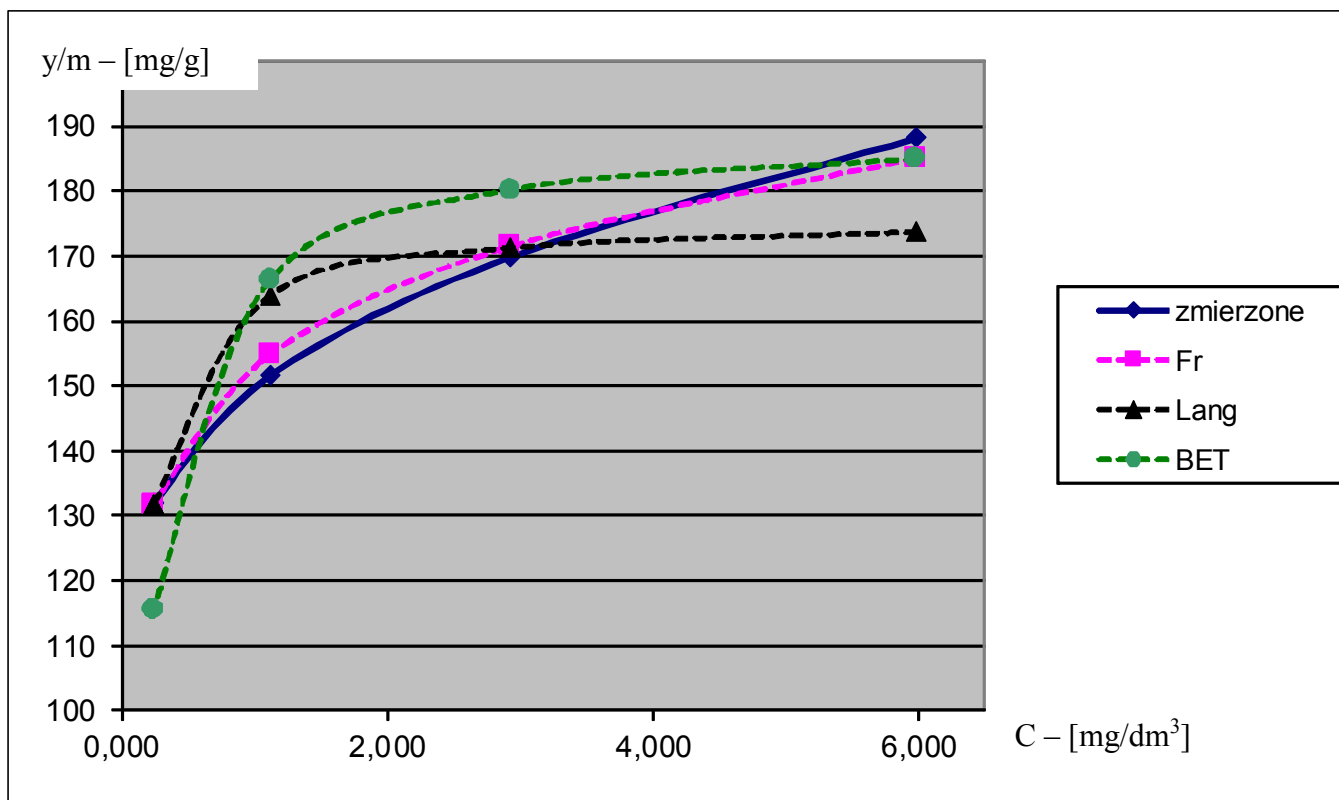
Metodą najmniejszych kwadratów obliczyć wartości stałych a , b dla izoterm Langmuira; K i n izoterm Freundlicha oraz B i a izoterm BET. Dla każdego z modeli obliczyć wartość współczynnika korelacji

Porównanie zmierzonych i obliczonych na podstawie modeli wartości y/m

Po ustaleniu wartości stałych poszczególnych modeli izoterm adsorpcji należy obliczyć wartości y/m i porównać je ze zmierzonymi.

Sporządzić wykres $y/m=f(C)$ przedstawiający wielkości zmierzone i obliczane z zastosowanych modeli:

(przykładowy wykres)



Dla każdego modelu obliczyć średnie odchylenie:

$$\frac{1}{n} \sum |x_i - x'_i|$$

(przykładowe zestawienie wyników)

C [mg/dm ³]	y/m [mg/g]			
	zm.	Fr.	Lang.	BET
11,99	227,6	222,4	203,5	218,3
8,16	202,8	206,4	199,7	211,5
5,56	186,0	191,7	194,5	202,3
2,89	170,4	168,8	180,8	179,6
1,54	153,8	149,4	160,1	149,0
0,77	136,6	130,5	128,5	109,1
0,71	121,2	128,6	124,7	104,8
$\frac{1}{n} \sum x_i - x'_i $		4,9	9,1	13,2

Na podstawie tak opracowanych danych określić, który z zastosowanych modeli jest najlepiej dopasowany do uzyskanych wyników

Opracowanie wniosków, komentarzy i spostrzeżeń

- uwagi i spostrzeżenia związane z wykonaniem ćwiczenia
- prawidłowości i niezgodności wyników pomiarów skali barwnych wzorców
- uzasadnienie eliminacji błędnych pomiarów
- komentarz dotyczący zgodności/niezgodności zmierzonych wartości y/m z tymi obliczonymi na podstawie rozpatrywanych modeli
- uzasadnienie wyboru modelu adsorpcji

Tab. 1. Wartości stałe:

C_0 – początkowe stężenie barwnika [mg/dm ³]	
V - objętość próbek [ml]	
C_s – stężenie nasycenia barwnika [mg/dm ³]	

Tab. 2. Skala wzorców

Lp.	Objętość roztworu o stężeniu C_0 odmierzona do kolby [ml]	Uzyskane Stężenie wzorca [mg/dm ³]	Zmierzona wartość absorbancji
1.	0	0	
2.			
3.			
4.			
5.			
6.			
7.			
8.			

Tab. 3. Pomiary fotometryczne

Lp.	Naważka węgla w próbce [mg]	Zmierzona wartość absorbancji	Krotność rozcieńczenia próbki do pomiaru barwy
1	0	-	-
2			
3			
4			
5			
6			
7			
8			

Tab.4. Wyniki pomiarów

Nr próbki	C [mg/dm ³]	m [g]	y [mg]	y/m [mg/g]
1.	c_0	0	0	-
2.				
3.				
4.				
5.				
6.				
7.				
8.				

Tab. 5. Wyniki obliczeń

Lp.	Izoterma					
	Freundicha		Langumira		BET	
	$\log C$	$\log y/m$	m/y	$1/C$	C/C_s	$(Cm)/[y(C_s-C)]$
1.						
2.						
3.						
4.						
5.						
6.						
7.						
8.						
	Wartości stałych					
	K	n	a	b	B	a
	Wartości współczynników korelacji R²					

Tab. 6. Wyniki obliczeń wartości y/m na podstawie poszczególnych modeli izoterm adsorpcji

Lp.	C	wartości y/m			
		zmierzone (tab. 4)	wg modelu Freundicha	wg modelu Langumira	wg modelu BET
		y/m	y/m	y/m	y/m
1.					
2.					
3.					
4.					
5.					
6.					
7.					
8.					

Tę stronę po wypełnieniu należy zostawić u prowadzącego

Skład zespołu:

Data:

Przygotowujący sprawozdanie:

Tab. 1. Wartości stałe:

C_0 – początkowe stężenie barwnika [mg/dm³]	
V - objętość próbek [ml]	
C_s – stężenie nasycenia barwnika [mg/dm³]	

Tab. 2. Skala wzorców

Lp.	Objętość roztworu o stężeniu C_0 odmierzona do kolby [ml]	Uzyskane Stężenie wzorca [mg/dm ³]	Zmierzona wartość absorbancji
1.	0	0	
2.			
3.			
4.			
5.			
6.			
7.			
8.			

Tab. 3. Pomiary fotometryczne

Lp.	Naważka węgla w próbce [mg]	Zmierzo na wartość absorbancji	Krotność rozcieńczenia próbki do pomiaru barwy
1	0	-	-
2			
3			
4			
5			
6			
7			
8			

Koagulacja i flokulacja zanieczyszczeń

Podstawowe pojęcia

Stopień dyspersji D : stosunek powierzchni danej substancji w stanie rozproszonym S do jej objętości V .

Rozmiar cząstek: wymiar cząstek niewidocznych gołym okiem waha się w granicach $10^{-7} \div 10^{-5}$ cm i zawiera się pomiędzy układem cząsteczkowym - roztwory właściwe, jednorodne – a wielkością mikrozawiesin.

Ruchy Browna: nieuporządkowany ruch cząstek pod wpływem ruchów termicznych.

Zjawisko Tyndalla: ugięcie promieni świetlnych w roztworze koloidalnym, widoczne jako zmętnienie próby.

Występowanie na granicy faz zjawisk powierzchniowych: nagromadzenie ładunków elektrostatycznych na powierzchni, dlatego cząstka ma ładunek zwany potencjałem [Labijak 2004]

Koagulacja – (z łac. *coagulare*), tzn. łączyć się, krzepnąć. Proces koagulacji polega na łączeniu się cząstek koloidalnych obecnych w wodzie w większe aglomeraty, które można następnie usunąć przez sedymentację, flotację lub filtrację. W procesie tym wyróżnia się trzy odrębne występujące po sobie etapy: tworzenie się koagulantu, destabilizacja koloidalnych cząstek zawieszonych, proces kolizji międzycząsteczkowych prowadzący do powstawania aglomeratów zdolnych do sedymentacji.

Flokulacja – proces tworzenia aglomeratów (kłaczków).

Koagulant to związek chemiczny powodujący destabilizację koloidu.

Flokulant to substancja podawana po procesie koagulacji w celu wspomaganie etapu tworzenia się kłaczków koagulacyjnych (Nawrocki 2010).

Koagulacja

Oczyszczanie mechaniczne (sedymentacja) nie wystarcza do usuwania z wody drobnych zawiesin i cząstek koloidalnych o wymiarach $0,1 - 0,001 \mu\text{m}$. Silne oddziaływania elektrostatyczne utrzymują te cząstki w stanie zawieszenia i przeciwdziałają łączeniu się ich w aglomeraty, tworząc stabilny układ koloidalny. Cząstki znajdują się w ruchu wskutek zderzeń (ruchy Browna). Nie są one widzialne pod zwykłym mikroskopem. Kształt cząstek koloidowych można określić tylko przy użyciu mikroskopu elektronowego. Cząstki koloidalne tworzą w cieczy fazę rozproszoną (zdyspergowaną). Jeśli cząstki zdyspergowane są niezależne od siebie i dzięki siłom elektrostatycznym odległości między nimi są dostatecznie duże – wówczas mamy do czynienia z zolem. Strukturę zolu można w pewnych warunkach zniszczyć i doprowadzić do łączenia się poszczególnych cząstek koloidalnych w duże zespoły, które wytrącają się jako żel. Układy koloidowe charakteryzuje określona stabilność, zależna od układu sił, w wyniku których jedne dążą do utrzymania cząsteczek koloidu w stanie rozproszenia, a inne do ich aglomeracji, tj. łączenia się w większe skupiska. Siłami stabilizującymi są przede wszystkim siły elektrostatyczne odpychania się cząstek

koloidowych jednoimiennie naładowanych. Główną siłą przeciwdziałającą istnieniu zolu jest duże napięcie powierzchniowe cieczy. Zanieczyszczenia koloidalne można usunąć w procesie koagulacji, który polega na dodaniu do wody określonych substancji chemicznych, tzw. koagulantów, które w wyniku hydrolizy tworzą związki wytrącające się w postaci kłaczkowatych, łatwo opadających zawiesin. Tworzące się kłaczkowate z powodu dużej powierzchni właściwej powodują adsorpcję zanieczyszczeń koloidalnych i razem z nimi opadają w postaci osadu.

Koagulacja jest procesem powszechnie stosowanym w oczyszczaniu większości wód powierzchniowych i niektórych ścieków. Jest to metoda oczyszczania wód i ścieków zawierających koloidy oraz zawiesiny trudno opadające.

Istotą procesu jest zmniejszenie stopnia dyspersji układu koloidalnego w wyniku łączenia się pojedynczych cząstek fazy rozproszonej w większe skupiska (aglomeraty), które następnie mogą być skutecznie usuwane w procesach sedymentacji/flotacji i filtracji. W wyniku koagulacji usuwane są cząstki trudno opadające oraz koloidalne decydujące o mętności lub intensywności barwy. Powierzchniowy ładunek elektryczny usuwanych z wody koloidów jest wynikiem sorpcji na ich powierzchni kationów i anionów obecnych w ściekach lub dysocjacji grup funkcyjnych obecnych w koloidach. Rodzaj i właściwości koloidów zależą od składu ścieków, są to jednak najczęściej koloidy hydrofilowe powodujące często stabilizację koloidów naturalnych, a więc utrudniające destabilizację i aglomerację tych ostatnich. Do destabilizacji takich układów koloidalnych wymagane są duże dawki koagulantów, a niekiedy utleniacze chemiczne stosowane w celu zniszczenia koloidów ochronnych.

Właściwie przebiegająca koagulacja zapewnia nie tylko duży stopień usuwania koloidów i zawiesin trudno opadających, ale również zasocjowanych z nimi innych zanieczyszczeń, w tym również mikrozanieczyszczeń. Tak więc efektem skutecznej koagulacji jest zmniejszenie mętności, intensywności barwy i wskaźników zanieczyszczenia organicznego. Koagulacja solami glinu i żelaza zapewnić może również duży stopień usuwania metali ciężkich. Efektywność procesu zależy od rodzaju metalu, głównie jego formy występowania, rodzaju i dawki koagulantu, składu fizyczno-chemicznego ścieku, a przede wszystkim wartości pH. Podczas koagulacji solami glinu i żelaza na kłaczkach $\text{Al}(\text{OH})_3$ i $\text{Fe}(\text{OH})_3$ sorbowane są głównie trudno rozpuszczalne związki metali ciężkich, stąd skuteczność ich usuwania jest największa w zakresie pH, przy którym rozpuszczalność $\text{Al}(\text{OH})_3$ i $\text{Fe}(\text{OH})_3$ jest najmniejsza i istnieje możliwość powstawania trudno rozpuszczalnych połączeń metali. W związku z tym dla większości metali ciężkich, przy braku ligandów organicznych, skuteczniejszym koagulantem są sole żelaza, które mogą być stosowane przy wyższych wartościach pH niż sole glinu.

O wyborze koagulantu decyduje przede wszystkim jego przydatność do koagulowania usuwanych koloidów oraz pewność tworzenia trwałych, trudno rozpuszczalnych i podatnych na usuwanie z wody kłaczków. Ważne są również łatwość przygotowania roztworów i ich dawkowania, trwałość chemiczna roztworów koagulantu, dostępność na rynku oraz ich cena. Do najczęściej stosowanych koagulantów należą sole glinu i żelaza tworzące w wyniku

hydrolizy dodatnio naładowane połączenia (hydroksykompleksy) skutecznie destabilizujące zanieczyszczenia koloidalne.

Do związków tych należą:

- siarczan glinowy; $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$;
- siarczan glinowo-potasowy; $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$;
- siarczan żelazowy; $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$;
- siarczan żelazawy; $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$;
- spolimeryzowany chlorek glinowy;
- glinian sodowy; $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$,
- chlorek żelazowy; $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Spośród dostępnych w kraju koagulantów najtańszy jest siarczan żelazawy ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$). Zalecany zakres odczynu dla tego koagulanta wynosi $\text{pH} = 9 - 11$.

Celem przyspieszenia powstawania kłaczków i ich sedymentacji, zwiększenia powierzchni właściwej kłaczków, rozszerzenia optymalnego dla koagulacji zakresu pH i zmniejszenia dawki koagulanta stosowane są środki pomocnicze. Substancjami wspomagającymi koagulację mogą być substancje nieorganiczne lub organiczne dawkowane do ścieków równocześnie, z opóźnieniem lub z wyprzedzeniem w stosunku do czasu dawkowania koagulanta podstawowego. Dawki substancji wspomagających są mniejsze niż koagulantów. Część ze stosowanych substancji działa jako obciążniki kłaczków, a inne wspomagają flokulację i nazywane są flokulantami. Typowymi flokulantami są krzemionka aktywowana oraz poliektrolity (wysokocząsteczkowe polimery organiczne).

Koagulacja ścieków

Koagulacja to wytrącanie koloidów w postaci zawiesin kłaczkowatych pod wpływem czynników fizycznych lub chemicznych. Czynniki fizycznymi są: energia cieplna (podgrzewania lub wymrażanie), energia fal mechanicznych (ultradźwięki, wibracje), energia promieniowania (β, γ , UV). Metody chemiczne polegają na dodaniu do ścieków soli mineralnych zwiększających stężenie jonów dwu- i trójwartościowych. Powstają cząstki koloidalne o znaku przeciwnym do zoli obecnych w ściekach. Substancje chemiczne dodawane do ścieków w celu wywołania procesu koagulacji noszą nazwę koagulantów.

Proces koagulacji chemicznej przebiega w dwóch fazach: destabilizacji układów koloidalnych i flokulacji.

Destabilizacja układów koloidalnych zachodzi bezpośrednio po dodaniu roztworu koagulantu do ścieków. W fazie tej można rozróżnić dwa etapy. W pierwszym etapie pod wpływem wielu reakcji chemicznych (głównie hydrolizy) i zjawisk fizykochemicznych (adsorpcji jonów) tworzą się koloidalne kompleksy wodorotlenków, z udziałem kationów koagulantu, lub następuje dysocjacja koagulantu w ściekach. Drugi etap to destabilizacja zoli zawartych w ściekach polegająca na zmianie ich potencjału elektrokinetycznego ζ do wartości mieszczących się w przedziale od -30 mV do $+30$ mV. Cząstki o takim potencjale łatwo

łączą się ze sobą, gdyż zmniejszają się siły odpychania elektrostatycznego. Koagulantami są głównie sole żelaza (III) i glinu (III) a także można używać soli żelaza (II) i wapna.

Flokulacja to druga faza koagulacji, następuje ona w wyniku zrównoważenia ładunku powierzchniowego cząstek koloidalnych co powoduje zwiększenie prawdopodobieństwa łączenia się poszczególnych cząstek ze sobą.

Proces kłaczkowania zależy od wielkości cząstek koloidalnych i zawiesin kłaczkowatych. Zastosowanie koagulantów polimerycznych, umożliwia zmniejszenie dawek koagulantu i wpływa korzystnie na szybkość flokulacji. W procesie oczyszczania ścieków wykorzystuje się syntetyczne cząstki koloidalne o dużej masie cząsteczkowej i znanym ładunku powierzchniowym – **polielektrolity**. (Łomotowski, Szpindor, 2002).

Literatura:

1. Kowal A.L., Świdarska-Bróz M.: „Oczyszczanie wody”, PWN, Warszawa-Wrocław 1998
2. Obarska-Pempkowiak H.: ”Technologia wody”, Politechnika Gdańska, Gdańsk 1997
3. Labijak H. 2004: Technologia wody. Ćwiczenia laboratoryjne. Wyd. Politechniki Poznańskiej. Poznań.
4. Łomotowski J., Szpindor A. 2002: Nowoczesne systemy oczyszczania ścieków. Arkady. Warszawa.
5. Nawrocki J. 2010: Uzdatnianie wody. Procesy fizyczne, chemiczne i biologiczne. PWN. Warszawa.

Zagadnienia do zaliczenia:

1. Rodzaje i struktura cząstek koloidalnych
2. Mechanizm procesu koagulacji i flokulacji
3. Reagenty stosowane w procesie koagulacji i flokulacji
4. Przeliczanie dawek reagentów i ich roztworów oraz parametrów doboru dawki optymalnej

Cel i sposób wykonania ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest ustalenie optymalnych dawek $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ i flokulanta Magnafloc 919 (syntetyczny flokulant na bazie akryloamidu) w procesie oczyszczania ścieku modelowego.

Wykonanie ćwiczenia polega na przeprowadzeniu serii koagulacji różnymi dawkami koagulanta, obejmująca 5-6 próbek w celu ustalenia dawki optymalnej. Parametrem określającym dobór dawki jest stopień redukcji barwy. Stopień redukcji barwy próbek ścieku, poddawanych koagulacji różnymi dawkami koagulanta, określony zostanie przez fotometryczny pomiar absorbancji.

W oparciu o dokonane pomiary określona zostanie optymalna dawka koagulanta i wapna. W kolejnej serii (8 próbek) dla ścieku poddawanego koagulacji optymalną dawką koagulanta określone zostaną efekty zastosowania polimerycznego flokulanta. Porównanie efektów uzyskiwanych dla różnych dawek flokulanta pozwoli określić jego optymalną dawkę.

Do badań wykorzystywany jest ściek modelowy, 5% roztwór $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 1% zawiesina $\text{Ca}(\text{OH})_2$ i 0,01% roztwór Magnafloc 919 (M919).

Testy koagulacji

W celu określenia optymalnej dawki koagulanta i sprzężonej z nim dawki $\text{Ca}(\text{OH})_2$ należy do 5 zlewek odmierzyć po $0,5 \text{ dm}^3$ ścieków. Następnie należy przyjąć 5 różnych dawek koagulanta z zakresu $100 - 500 \text{ mg/dm}^3$ (dawka w przeliczeniu na stały $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) i obliczyć, wymagane do utrzymania odpowiedniego odczynu, objętości zawiesiny $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Relacja pomiędzy dawkami reagentów (5% r-r $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ i 1% zawiesina $\text{Ca}(\text{OH})_2$), dla przygotowanego ścieku modelowego, określona została następującą zależnością:

$$D_{\text{Ca}(\text{OH})_2} = 2,5 \cdot D_{\text{FeSO}_4} + 4 \cdot V$$

gdzie:

$D_{\text{Ca}(\text{OH})_2}$ - objętość, w ml, 1% zawiesiny $\text{Ca}(\text{OH})_2$ odmierzanej do próbki ścieku o objętości V (1% zawiesina w 1 ml zawiera 10 mg $\text{Ca}(\text{OH})_2$)

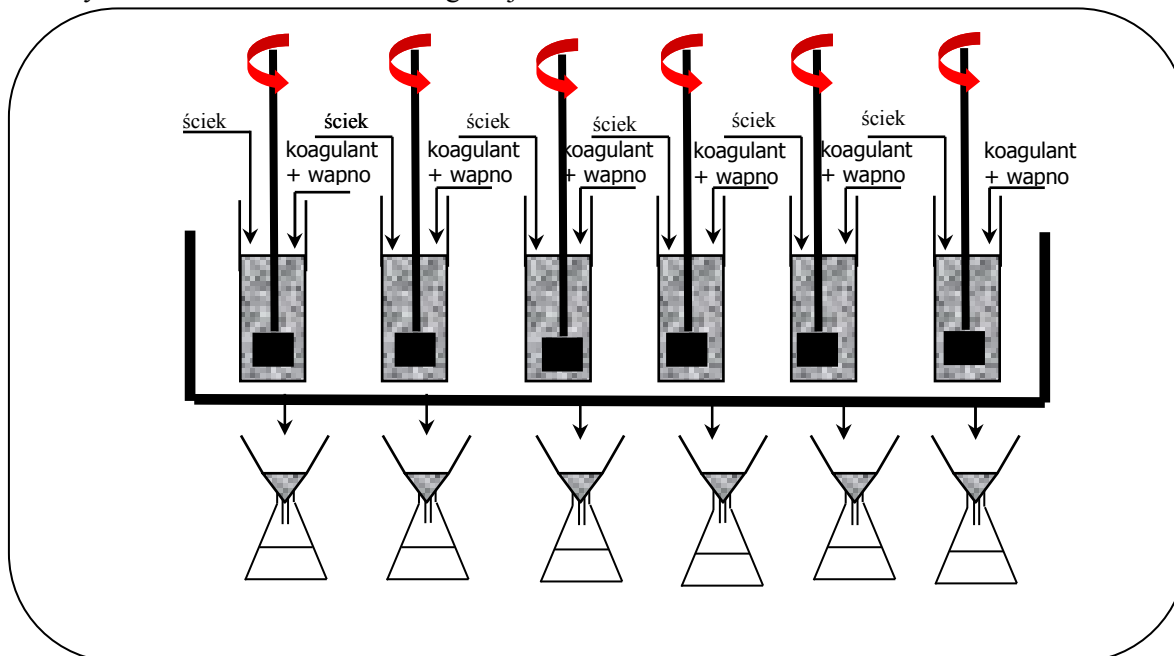
D_{FeSO_4} - objętość, w ml, 5% roztworu $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ odmierzanej do próbki ścieku o objętości V (5% roztwór w 1 ml zawiera 50 mg koagulanta)

V - objętość próbki ścieku użytego do badań w dm^3

Zależność powyższa uwzględnia dawkę wapna wymaganą do utrzymania odpowiedniego odczynu ścieku (współczynnik 4 – zależny od jakości ścieku) i dawkę potrzebną do wytrącenia wodorotlenków żelaza (współczynnik 2,5 – zależny od stechiometrii reakcji pomiędzy koagulantem i wodorotlenkiem wapnia oraz stężeń ich roztworów) i może być stosowana wyłącznie do ścieku przygotowanego do ćwiczeń i przy stosowaniu

roztworów/zawiesin FeSO_4 i $\text{Ca}(\text{OH})_2$ o podanych w instrukcji stężeniach. **Jest to zależność empiryczna, nie ma potrzeby jej zapamiętywania, i nie może być traktowana jako uniwersalna do obliczeń dawki $\text{Ca}(\text{OH})_2$ w jakimkolwiek innym przypadku.**

Rys. Schemat układu testów koagulacji.



Po określeniu 5-6 dawek koagulanta (i przeliczeniu ich na objętości roztworu) oraz wapna należy do 5-6 zlewek, umieszczonych w laboratoryjnym aparacie do koagulacji, dodać obliczone objętości zawiesiny wapna i następnie roztworu koagulanta (w miarę możliwości równocześnie do wszystkich próbek). W czasie dwóch minut należy prowadzić szybkie mieszanie a następnie przez 15 minut mieszanie wolne (wg zaprogramowanych na aparacie do koagulacji szybkości mieszania). Następnie określić stopień redukcji barwy dla zastosowanych dawek koagulanta w przefiltrowanych próbkach. Na podstawie uzyskanych wartości redukcji barwy w zestawieniu z dawkami koagulanta należy w ustalić optymalną dawkę koagulanta.

Oznaczanie stopnia redukcji barwy

Ścieki po koagulacji przesączyć i oznaczyć absorbancję klarowanych ścieków (Spekol 11, $\lambda = 610$ nm, kuwetka 5 cm). Uzyskaną redukcję barwy obliczyć wg zależności:

$$R = 101,35 - 30,386 \cdot A$$

Gdzie: R – procentowa redukcja barwy [%]

A – absorbancja próbki (mierzona względem wody redestylowanej)

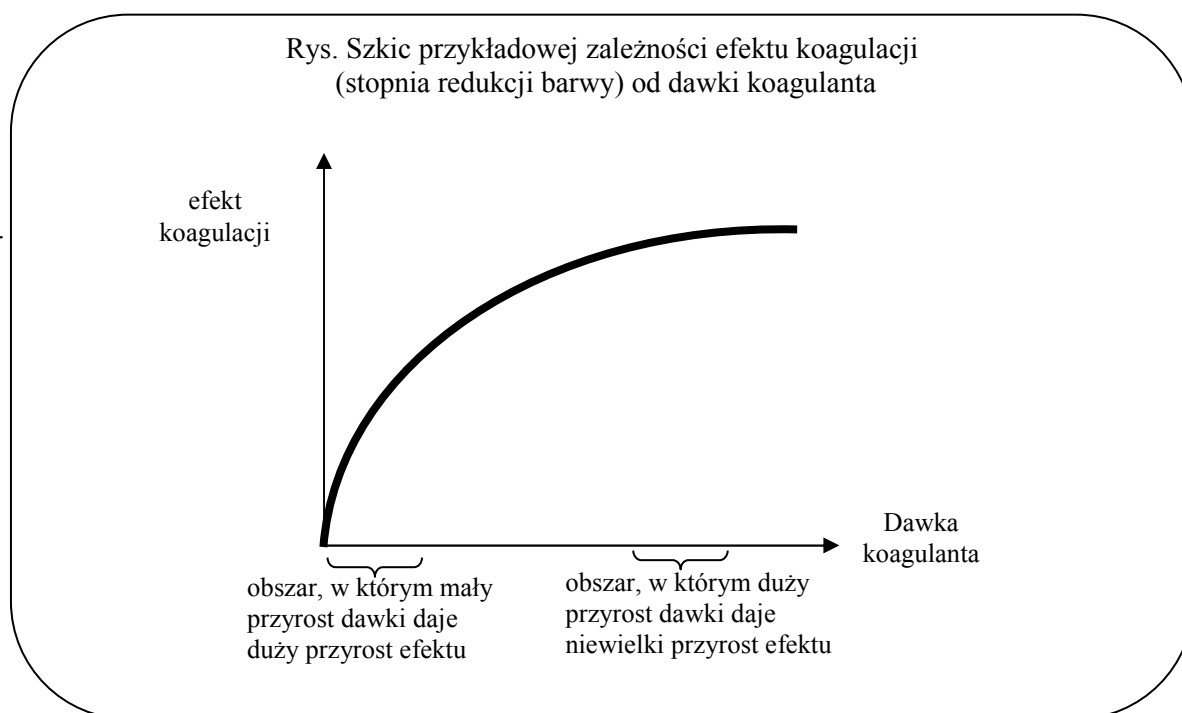
Podana zależność może być stosowana tylko i wyłącznie do obliczeń stopnia redukcji barwy dla ścieku przygotowanego do wykonania ćwiczenia przy $\lambda = 610$ nm, i kuwetce 5 cm i nie ma potrzeby jej zapamiętywania. Dla każdego innego ścieku zależność pomiędzy jego absorbancją a barwą (stopniem redukcji barwy) będzie inna i musi zostać ustalona indywidualnie.

Określanie dawki optymalnej koagulanta.

Dawka optymalna jest pojęciem zarówno technologicznym jak i ekonomicznym.

W zakresie niskich dawek efekt szybko rośnie, stosowanie wyższych dawek jest uzasadnione zarówno technologicznie (wysoki przyrost efektu przy niewielkim wzroście dawki) jak i ekonomicznie (stosunkowo małe nakłady do uzyskania znacznej poprawy produktu). W obszarze dawek wysokich może wystąpić sytuacja, w której dalsze zwiększanie dawki nie powoduje wzrostu efektów – zarówno z technologicznego jak i ekonomicznego punktu widzenia nie jest celowe stosowanie wyższych dawek. Najczęściej jako dawkę optymalną przyjmuje się taką, której dalszy wzrost nie daje znaczącej poprawy uzyskiwanych efektów. O dokładnym określeniu dawki optymalnej decyduje czynnik ekonomiczny. Im cenniejszy jest uzyskiwany jest efekt (np. redukcja barwy) od czynnika dającego ten efekt (ilość koagulanta) tym bardziej dawka optymalna przesuwa się w stronę wartości większych. W sytuacji odwrotnej (efekt mało istotny ekonomicznie i drogi koagulant) dawka optymalna przesuwa się w stronę wartości niższych. Przy braku danych dotyczących aspektów ekonomicznych dawkę optymalną można przyjąć jako taką, której wzrost nie powoduje zwiększania efektu.

Przy wykonywanym ćwiczeniu jako dawkę optymalną, określoną na podstawie 5-6 pomiarów, przyjąć taką, przy której, pomimo jej zwiększania, nie otrzymujemy znaczącej poprawy efektów koagulacji (redukcji barwy).



Przygotowanie próbki ścieku koagulowanego optymalną dawką

Po przyjęciu optymalnej dawki koagulanta i obliczeniu dla niej wymaganej dawki wapna należy przeprowadzić koagulację 2 dm³ ścieku (2 zlewki po 1 dm³). Po etapie szybkiego mieszania (2 min) i 5-cio minutowym wolnym mieszaniu zawartość zlewek przelać do 8 cylindrów, po 200 ml do każdego.

Testy flokulacji

Do cylindrów z próbkami ścieku po koagulacji odmierzyć objętości roztworu flokulanta (1 ml 0,01% roztworu M919 zawiera 0,1 mg flokulanta) odpowiadające dawkom 0; 0,1; 0,5; 1; 1,5; 2; 3 i 4 mg/dm³ ścieku. Bezpośrednio po dodaniu flokulanta zawartość cylindra wymieszać poprzez dwukrotne jego odwrócenie. Po wymieszaniu obserwować proces sedymentacji notując (opisowo) wielkość kłaczków i stopień klarowności górnej warstwy ścieków po około 10-15 minutowej sedymentacji. Dla każdej z próbek oszacować szybkość opadania kłaczków.

Określanie efektów flokulacji

- wielkość kłaczków
zanotować opisowo (bardzo drobne, drobne, średnie, duże, bardzo duże), porównawczą wielkością kłaczków może być ich wielkość w próbce bez flokulanta
- stopień klarowności górnej warstwy ścieków
zanotować opisowo (bardzo mętna, mętna, średnio klarowna, klarowna, bardzo klarowna) porównawczą klarownością może być klarowność górnej warstwy ścieku w próbce bez flokulanta
- szybkość opadania kłaczków
oszacować np. w cm/min mierząc czas, w którym opadające kłaczkki przemieszczą się o przyjęty dystans; zmierzyć w początkowym okresie flokulacji (w kilka minut po dodaniu flokulanta)

Dobór optymalnej dawki flokulanta

Na podstawie zależności pomiędzy dawkami flokulanta, wielkością kłaczków, klarownością górnej warstwy ścieków i szybkością opadania przyjęć jego optymalną dawkę (taką, której zwiększanie, nie daje znaczącej poprawy uzyskiwanego efektu).

Opracowanie wyników pomiarów polega na:

1. Wykreśleniu zależności stopnia redukcji barwy od dawki koagulantu
2. Określeniu optymalnej dawki koagulantu
3. Wykreśleniu zależności szybkości opadania kłaczków od dawki flokulanta
4. Przyjęciu założeń do określenia i określeniu optymalnej dawki (dawek) flokulanta oraz uzasadnieniu dokonanego wyboru w oparciu o uzyskane wyniki
5. Opracowaniu wniosków, komentarzy i spostrzeżeń

Tab.1. Zależność stopnia redukcji barwy od dawek koagulanta.

Objętość próbek ścieku $V = \dots\dots\dots \text{dm}^3$						
Nr	Dawka koagulanta		Dawka wapna		Absorbancja	Stopień redukcji barwy [%]
	ml	mg/dm^3 ścieku	ml	mg/dm^3 ścieku		
1.						
2.						
3.						
4.						
5.						
6.						
Optymalna dawka koagulanta: <div style="display: flex; justify-content: space-around;"> ml/dm^3 ścieku = mg/dm^3 ścieku = </div>						
Optymalna dawka wapna: <div style="display: flex; justify-content: space-around;"> ml/dm^3 ścieku = mg/dm^3 ścieku = </div>						

Tab. 2. Zależność efektów sedymentacji od dawek flokulanta (dla ścieku skoagulowanego optymalną dawką koagulanta)

Objętość próbki ścieku =dm³

objętość r-ru flokulanta [ml]								
Dawka flokulanta [mg/dm ³ ścieku]								
Klarowność górnej warstwy roztworu [opisowo]								
Wielkość kłaczków osadu [opisowo]								
Szybkość opadania kłaczków [cm/min]								
Inne spostrzeżenia								

Tę stronę po wypełnieniu należy zostawić u prowadzącego

Skład zespołu:
Przygotowujący sprawozdanie:

Data:

Pozostali:

Tab.1. Zależność stopnia redukcji barwy od dawek koagulanta

Objętość próbek ścieku $V =$ dm^3						
Nr	Dawka koagulanta		Dawka wapna		Absorbancja	Stopień redukcji barwy [%]
	ml	mg/dm^3 ścieku	ml	mg/dm^3 ścieku		
1.						
2.						
3.						
4.						
5.						
6.						
Optymalna dawka koagulanta: <div style="display: flex; justify-content: space-around;"> ml/dm^3 ścieku = mg/dm^3 ścieku = </div>						
Optymalna dawka wapna: <div style="display: flex; justify-content: space-around;"> ml/dm^3 ścieku = mg/dm^3 ścieku = </div>						

Tab. 2. Zależność efektów sedymentacji od dawek flokulanta (dla ścieku skoagulowanego optymalną dawką koagulanta)

Objętość próbki ścieku = dm^3

objętość r-ru flokulanta [ml]								
Dawka flokulanta [mg/dm^3 ścieku]								
Klarowność górnej warstwy roztworu [opisowo]								
Wielkość kłaczków osadu [opisowo]								
Szybkość opadania kłaczków [cm/min]								
Inne spostrzeżenia								

Napowietrzanie wody

Rozpuszczony tlen w wodach naturalnych ma podstawowe znaczenie dla wszelkich procesów chemicznych i biochemicznych. Jest niezbędny do życia ryb i innych organizmów wodnych. Zawartość tlenu rozpuszczonego w wodzie jest wynikiem równowagi między zużywaniem tlenu a jego dostarczaniem.

Procesy zachodzące w obecności tlenu nazywają się aerobowymi i prowadzą do zmniejszenia zawartości zanieczyszczeń w wodzie. W przypadku braku tlenu w wodzie ustalają się warunki anaerobowe (beztlenowe) i zachodzą procesy, w których powstają substancje toksyczne, często o nieprzyjemnym, odrażającym zapachu. Zużywany tlen rozpuszczony uzupełniany jest tlenem doprowadzanym z atmosfery. Poza natlenieniem powierzchniowym źródłem tlenu w wodzie może być fotosynteza. Im deficyt tlenu rozpuszczonego jest większy tym szybkość przenikania tlenu do wody jest większa. Natlenianie zbiorników wodnych zależy od stosunku powierzchni zbiornika do całej masy wody, a także od turbulencji warstw powierzchniowych. Skuteczność natleniania wody podczas przepływu przez kaskady, stopnie wodne, komory zapór i inne budowle hydrotechniczne jest znacznie większa niż pobieranie tlenu przez statyczne lustro wody. Rozpuszczalność tlenu w wodzie zależy od temperatury i z jej wzrostem maleje. Zjawisko niedotlenienia wody może wystąpić przy obecności pokrywy lodowej, jak też przy pokryciu wody warstwą olejów. W przypadku znacznego dopływu zanieczyszczeń organicznych do wody może łatwo dojść do nadmiernego zużycia tlenu i przejścia w warunki beztlenowe. Stężenie tlenu w wodzie naturalnej może podlegać znacznym wahaniom – od wartości bliskich zera do stanu przesylenia. Zawartość rozpuszczonego tlenu w wodach naturalnych wynosi od 0 do 14,62 mgO₂/dm³ [Dojlido 1995, Imhoff 1996, www.chem.ug.edu.pl/zis/c_2.pdf].

Rozpuszczalność tlenu w wodzie maleje ze spadkiem ciśnienia. Rozpuszczalność tlenu c'_s przy ciśnieniu atmosferycznym innym niż 1013 hPa (1 atm) można obliczyć ze wzoru

$$C'_s = C_s \cdot \frac{P_a - P_w}{1013,25 - p_w}$$

gdzie:

p_a – ciśnienie atmosferyczne, hPa,

p_w – ciśnienie cząstkowe pary wodnej w kontakcie z powietrzem w danej temperaturze, hPa.

Nasylenie wody tlenem

Zawartość tlenu w wodach naturalnych podaje się w procentach nasycenia wody tlenem w danej temperaturze. Stopień nasycenia wody tlenem jest to stosunek zawartości tlenu rozpuszczonego w badanej wodzie do maksymalnej zawartości tlenu w wodzie destylowanej

w danej temperaturze przy ciśnieniu 760 mmHg (1013,25 hPa). Wartość tę przedstawiamy jako procent nasycenia (X) posługując się przybliżoną zależnością:

$$X = \frac{C}{C_s} \cdot \frac{1013,25}{p_a} \cdot 100 [\%]$$

gdzie:

X – stopień nasycenia wody tlenem, %;

C – zawartość tlenu rozpuszczonego w badanej wodzie, mg O₂/dm³;

C_s – maksymalna ilość tlenu (w mg/dm³) zawarta w wodzie destylowanej o temperaturze badanej wody, potrzebna do nasycenia wody tlenem po zetknięciu się z wolnym powietrzem przy ciśnieniu 1013,25 hPa; wartość tą odczytuje się z tablic

p_a – ciśnienie barometryczne w czasie pobierania próbki wody, hPa.

Jeżeli tlen rozpuszczony w wodzie znajduje się w równowadze z tlenem występującym w atmosferze, mówimy wtedy o stuprocentowym nasyceniu wody tlenem, jeśli zaś przekracza tę wartość (przy danej temperaturze i ciśnieniu) występuje zjawisko przesylenia wody tlenem (i innymi gazami zawartymi w powietrzu). Może to być spowodowane gwałtownym wzrostem temperatury lub spadkiem ciśnienia. Źródłem przesylenia wody tlenem może być także fotosynteza. Zjawisko to jest niekorzystne z punktu widzenia biocenozy wodnej. W wodzie przesyconej tlenem (gazami) ryby zapadają na „chorobę bąbelkową”. Przy zawartości tlenu w wodzie poniżej 30% nasycenia (poniżej 2-3mg/dm³) następuje śnięcie ryb i zaburzenia rozwoju wielu innych organizmów wodnych. W takiej wodzie zachodzą procesy anaerobowe czemu towarzyszy wydzielanie nieprzyjemnych zapachów [Dojlido, 1995].

Proces samooczyszczania się powierzchniowych wód płynących i stojących jest naturalny, przebiega samorzutnie. Ma on miejsce wówczas, gdy do wody zostaną wprowadzone zanieczyszczenia organiczne ulegające biodegradacji. W samooczyszczaniu biorą udział jednostkowe procesy fizyczne, chemiczne i biologiczne. Najważniejsze z nich to:

- rozcieńczenie i wymieszanie zanieczyszczeń z wodą odbiornika,
- sedymentacja zawiesin,
- adsorpcja zanieczyszczeń,
- biodegradacja substancji organicznych,
- reaeracja (pobieranie tlenu z powietrza) wód.

Przebieg i efektywność tych procesów jest limitowany ilością tlenu rozpuszczonego [Janosz-Rajczyk, 2004].

W celu biologicznego rozkładu związków organicznych trzeba dostarczyć mikroorganizmom tlen, który jest im niezbędny do życia.

Funkcje napowietrzania wody lub ścieków:

- zapewnienie ciągłego dostarczania tlenu do zbiornika/komory i utrzymania w niej warunków tlenowych,
- mieszanie zawartości np. komory napowietrzania i utrzymanie kłaczków osadu czynnego w stanie zawieszonym,
- usuwanie żelaza i manganu z wody.

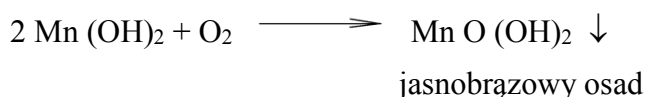
Napowietrzanie powinno być odpowiednio intensywne, ale koszt napowietrzania stanowi główną pozycję w kosztach np. eksploatacji oczyszczalni ścieków i z tego względu poszukuje się sposobów napowietrzania o dużej skuteczności i jednocześnie najtańszych. Do porównania i oceny różnych typów i konstrukcji urządzeń, służących do wprowadzenia powietrza (i tym samym tlenu) do zbiorników/komór stosuje się m. in. pomiar „zdolności wprowadzania tlenu do cieczy”. Parametr ten określa się skrótem OC (z ang. oxygenation capacity).

Oznaczanie tlenu rozpuszczonego metodą Winklera

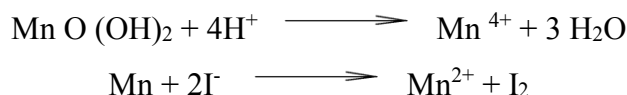
Zasada metody. W procesie utrwalania próbki wody lub ścieku wprowadzany mangan, jako roztwór $MnSO_4$, w środowisku zasadowym ($KI + KOH$) wytrąca się w postaci białego osadu $Mn(OH)_2$ według reakcji:



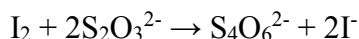
Zawarty w badanej próbce rozpuszczony tlen utlenia $Mn(II)$ do $Mn(IV)$ zgodnie z reakcją:



W środowisku kwaśnym pod wpływem $Mn(IV)$ wydziela się z jodku potasu wolny jod w ilości równoważnej zawartości tlenu w badanej próbce zgodnie z następującymi reakcjami:



Wydzielający się jod oznacza się metodą miareczkową za pomocą triosiarczanu (VI) sodu wobec skrobi jako wskaźnika.



W oznaczeniu przeszkadzają: zawiesiny w ilości powyżej 50 mg/dm^3 , substancje utleniające jodki do wolnego jodu (np. wolny chlor) oraz substancje utleniające się wydzielanym wolnym jodem w środowisku kwaśnym lub tlenem w środowisku zasadowym. W takim wypadku należy rozcieńczyć próbki wody lub ścieku.

Wykonanie ćwiczenia

Pobieranie próbek wody do oznaczania tlenu rozpuszczonego

Próbki wody do oznaczania tlenu należy pobrać w ten sposób, aby minimalizować kontakt wody z powietrzem atmosferycznym. Próbki do oznaczania tlenu należy pobierać do butelek o pojemności około 100 cm³, z korkami na szlif, które umożliwiają zamknięcie butelki bez pęcherzyka powietrza.

Próbki pobieramy z komory napowietrzania przed napowietrzaniem (dwie) oraz w trakcie napowietrzania (po dwie z każdego czasu). Przed przystąpieniem do poboru próbek należy zmierzyć temperaturę wody. Podczas napowietrzania, próbki pobierać po upływie czasu określonego w tabeli 2., mierzonego od momentu rozpoczęcia napowietrzania. Napowietrzanie należy prowadzić przez 40 minut.

Oznaczenie tlenu rozpuszczonego wg PN-EN 25813 (PN-ISO 5813)

Norma wprowadza specyficzny sposób podawania stężeń normalnych (val/dm³). Ponieważ gramorównoważnik (val) nie jest oficjalną jednostką układu SI w normie stężenia normalne podawane są jako molowe z uwzględnieniem masy molowej substancji przeliczonej na masę gramorównoważnika substancji. Dla kwasu siarkowego stężenie podawane jest jako $c(1/2 \text{ H}_2\text{SO}_4)$, dla jodanu potasu jako $c(1/6 \text{ KIO}_3)$, a dla tiosiarczanu sodu $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$. Wynika to z relacji: 1 mol $\text{H}_2\text{SO}_4 = 2$ vale H_2SO_4 ; 1 mol $\text{KIO}_3 = 6$ vali KIO_3 ; 1 mol $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 1$ val $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Podane w normie stężenia molowe $C_{(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}$ i $C_{(1/6 \text{ KIO}_3)}$, należy traktować jako stężenia normalne (val/dm³).

Odczynniki i roztwory

- alkaliczny odczynnik jodkowo-azydkowy (azydek sodu jest silną trucizną)
- jodek potasu
- r-r siarczanu manganu (MnSO_4)
- roztwór kwasu siarkowego $c(1/2 \text{ H}_2\text{SO}_4) = 2$ mol/l
- roztwór stężonego kwasu siarkowego (1+1) – silnie żrący
- skrobia, roztwór 1% (10 g/l)
- mianowany r-r jodanu potasu $c(1/6 \text{ KIO}_3) = 0,010$ mol/l
- r-r tiosiarczanu sodowego $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \sim 0,010$ mol/l

Roztwory tiosiarczanu sodu, szczególnie o niskim stężeniu, są roztworami nietrwałymi – z biegiem czasu ulegają rozkładowi, a ich stężenie się zmniejsza. Stężenie roztworu tiosiarczanu sodu należy, w związku z tym, oznaczyć bezpośrednio w dniu wykonywania oznaczeń zawartości tlenu rozpuszczonego. Analitycznie jest to czynność niezależna od oznaczeń wykonywanych na pobranych do analizy próbkach i można ją wykonać przed lub po oznaczeniu próbek. W celu sprawdzenia stężenia stosowanego r-ru tiosiarczanu miareczkuje się nim jod wydzielony przez ściśle określona ilość jodanu potasu.

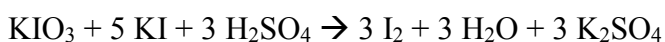
Stężenie $\sim 0,01$ mol/l roztworu tiosiarczanu sodowego (jako stężenie normalne - n) oblicza się, w oparciu o zasadę, że 1 val (1/6 mola) KIO_3 reaguje z 1 valem $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (1 mol) i wprowadzonej na tej zasadzie ($V_1C_1 = V_2C_2$) zależności:

$$n = \frac{V_1}{V_2} \cdot 0,01$$

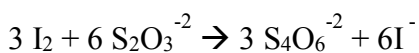
w którym:

V_1 – objętość 0,01 m roztworu jodanu potasu użyta do oznaczenia [cm^3]

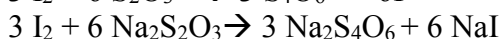
V_2 - objętość $\sim 0,01$ m roztworu tiosiarczanu sodowego zużytego do miareczkowania [cm^3]



$(\text{IO}_3^- + 5 \text{I}^- + 6 \text{H}^+ \rightarrow 3 \text{I}_2 + 3 \text{H}_2\text{O})$ 1 mol KIO_3 (6 vali) wydziela 6 vali jodu



6 vali wydzielonego jodu reaguje z 6 molami (valami) tiosiarczanu sodu



Czyli sumarycznie 1/6 mola jodanu potasu (1 val) odpowiada 1 molowi (1 val) tiosiarczanu sodu, a zużyty, w trakcie miareczkowania 1 val tiosiarczanu sodu odpowiada 1 val tlenu ($\text{O}_2 + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{O}^-$: 1 mol O_2 (32g) – 4 val O_2 : 1 val O_2 – 8g: 1 mval O_2 – 8 mg).

Oznaczenie stężenia stosowanego roztworu tiosiarczanu sodu:

(wykonać dwukrotnie)

1. W kolbie stożkowej o pojemności $\sim 300 \text{ cm}^3$, w 100-150 ml wody, rozpuścić około 0,5 g jodku potasu (jedna płaska łyżeczka dołączona do pojemnika z odczynnikami)
2. Dodać 5 ml r-ru kwasu siarkowego $c(1/2 \text{H}_2\text{SO}_4) = 2 \text{ mol/l}$, zamieszać i dodać 20,00 ml r-ru jodanu potasu $c(1/6 \text{KIO}_3) = 0,010 \text{ mol/l}$, uzupełnić wodą do około 200 ml
3. Natychmiast miareczkować r-rem tiosiarczanu sodowego $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \sim 0,010 \text{ mol/l}$ dodając pod koniec miareczkowania (przy barwie jasno żółtej) $\sim 1 \text{ cm}^3$ skrobi (jedna objętość wkraplacza). Po dodaniu skrobi miareczkować do odbarwienia. Zanotować wynik odczytany z biurety.

Oznaczenie tlenu rozpuszczonego w pobranych próbkach

Należy wykonać po dwa oznaczenia dla każdego czasu pobrania próbek. W przypadku niezgodności uzyskanych wyników wykonać dodatkowo trzecie oznaczenie.

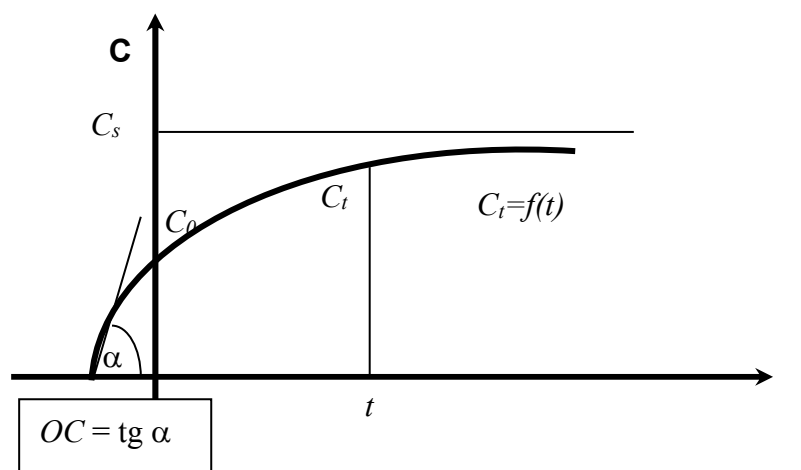
1. Do kolby z pobranymi próbkami wody dodać, wprowadzając koniec pipety pod powierzchnię wody, 1 cm^3 roztworu siarczanu manganowego i 2 cm^3 **alkalicznego odczynnika jodkowo-azydkowego**.
2. Kolbę zamknąć szczelnie korkiem tak, aby pod nim nie powstał pęcherzyk powietrza (przy zamykaniu kolby część próbki wypływa na zewnątrz – kolbę umieścić na tacy). Przewrócić butelkę kilkanaście razy dnem do góry w celu dokładnego wymieszania zawartości. Pozwolić osiadać tworzonej zawiesziny przez przynajmniej 5 minut, a następnie znowu mieszać, odwracając butelkę, aby zapewnić jednorodność mieszaniny.

3. Pozostawić kolby w ciemnym miejscu (np. zamknięta szafka) aż do opadnięcia zawiesiny na dno (zawiesina powinna znajdować się w jednej trzeciej objętości kolby – przy stosowanych do oznaczeń kolbach stożkowych odpowiada to ok. 1 cm wysokości osadu na dnie kolby),
4. Wyjąć kolby z szafki i dodać powoli 1 cm^3 roztworu stężonego kwasu siarkowego (1+1), wprowadzając koniec pipety pod powierzchnię cieczy, kolbę zamknąć korkiem a następnie mieszać/wstrząsać tak długo, aż cały osad rozpuści się, a jod zostanie równomiernie rozprowadzony.
5. Z tak przygotowanej próbki odmierzyć do kolby stożkowej, o pojemności około 250 cm^3 , 50 cm^3 roztworu i miareczkować $\sim 0,01$ tiosiarczanem sodowym. Wolny jod występujący w próbce nadaje jej kolor żółto-brązowy. Odmiareczkowanie części jodu zmniejsza intensywność zabarwienia. Po osiągnięciu barwy jasno żółtej (okolica końcowego punktu miareczkowania) do próbki należy dodać $\sim 1 \text{ cm}^3$ skrobi (jedna objętość wkraplacza). Po dodaniu roztworu skrobi roztwór należy miareczkować do odbarwienia. Zanotować wynik odczytany z biurety.

Obliczenia parametru OC

Na podstawie wykonanych pomiarów należy obliczyć zdolność wprowadzania tlenu do cieczy *OC* (*Oxygen Capacity*), która jest szybkością natleniania cieczy przy pełnym deficycie tlenowym.

Przyjmując, że stężenie tlenu w próbce wody jest wykładniczą funkcją czasu napowietrzania, można określić algorytm obliczeń wartości *OC*, zależnej od uzyskanych wyników pomiarów stężenia tlenu rozpuszczonego po różnych czasach napowietrzania.



Stosowane oznaczenia:

C_0 – początkowe stężenie tlenu [$\text{mg O}_2/\text{dm}^3$]

C_s – stężenie tlenu w wodzie w stanie nasycenia w temperaturze pomiaru [$\text{mg O}_2/\text{dm}^3$]

$C_s^{283 \text{ K}}$ – stężenie tlenu w wodzie w stanie nasycenia w temperaturze 283 K [$\text{mg O}_2/\text{dm}^3$]

t – czas napowietrzania

C_t – stężenie tlenu w wodzie po czasie t [$\text{mg O}_2/\text{dm}^3$]

$\sqrt{\frac{k_{283}}{k_T}}$ – współczynnik przeliczeniowy stałej dyfuzji tlenu w zależności od temperatury (T) oznaczania na temperaturę 283 K

Funkcja określająca zależność stężenia tlenu rozpuszczonego od czasu napowietrzania musi spełniać następujące warunki początkowe:

$$\text{dla } t = 0 \quad C_t = C_0$$

$$\text{dla } t = \infty \quad C_t = C_s$$

Wykładniczą funkcją spełniającą te warunki jest funkcja:

$$C_t = f(t) = C_s \left(1 - \frac{C_s - C_0}{C_s} e^{-bt} \right)$$

OC jest szybkością natleniania przy pełnym deficycie tlenowym czyli wartością pierwszej pochodnej funkcji C_t w punkcie, dla którego $C_t=0$.

$$\left. \frac{dc_t}{dt} \right|_{c_t=0} = b(C_s - C_0)e^{-bt}$$

„Przesunięcie czasu”, dla którego stężenie C_t przyjmuje wartość zerową można obliczyć podstawiając do równania funkcji $C_t=0$:

$$0 = C_s \left(1 - \frac{C_s - C_0}{C_s} e^{-bt} \right)$$

$$t = -\frac{1}{b} \ln \frac{C_s}{C_s - C_0}$$

Wartość pierwszej pochodnej funkcji w punkcie $t = -\frac{1}{b} \ln \frac{C_s}{C_s - C_0}$ Jest szukaną wartością OC .

$$\left. \frac{dc_t}{dt} \right|_{t=-\frac{1}{b} \ln \frac{C_s}{C_s - C_0}} = b(C_s - C_0) e^{\ln \frac{C_s}{C_s - C_0}} = bC_s$$

$$OC = bC_s$$

Wartość współczynnika b możliwa jest do obliczenia na podstawie znajomości kształtu funkcji $C_t=f(t)$ i dokonanych pomiarów zmian stężenia tlenu rozpuszczonego w czasie:

$$C_t = f(t) = C_s \left(1 - \frac{C_s - C_0}{C_s} e^{-bt} \right)$$

$$\ln \frac{C_s - C_t}{C_s - C_0} = -bt$$

Równanie można zlinearyzować wprowadzając zmienną pomocniczą Y :

$$Y = \ln \frac{C_s - C_t}{C_s - C_0}$$

W tak wprowadzonym układzie współrzędnych (t, Y) równanie przybiera postać linii prostej:

$$Y = -bt,$$

Obliczenie wartości współczynnika b możliwe jest przez aproksymację wyników doświadczalnych np. metodą najmniejszych kwadratów (dla funkcji liniowej typu $y=Ax+b$ wykorzystując popularne programy statystyczne lub Excel).

Przy określaniu wartości OC przyjmuje się standardowe warunki temperatury i ciśnienia $t = 283 \text{ K}$ i $p = 760 \text{ mm Hg}$, uwzględniając współczynnik przeliczeniowy stałej dyfuzji tlenu z temperatury prowadzenia pomiarów na temperaturę 283 K .

$$OC = b * \sqrt{\frac{k_{283}}{k_T}} * C_s^{283K}$$

Literatura:

1. Dojlido J.R., Chemia wód powierzchniowych, Wydawnictwo Ekonomia i Środowisko, Białystok 1995.
2. Imhoff K. i K., Kanalizacja miast i oczyszczanie ścieków, Oficyna Wydawnicza Projprzem-EKO, Bydgoszcz 1996.
3. Janosz-Rajczyk M., Wybrane procesy jednostkowe w inżynierii środowiska, Wydawnictwa Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2004.
4. Apolinarski M., Bartkiewicz B., Wąsowski J., Ćwiczenia laboratoryjne z technologii ścieków, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2001.
5. www.chem.ug.edu.pl/zis/c_2.pdf

Zagadnienia do zaliczenia

1. Oznaczanie zawartości tlenu rozpuszczonego
2. Rozpuszczalność tlenu w wodzie
3. Zawartość tlenu w wodach rzek i jezior
4. Oznaczanie zdolności wprowadzania tlenu do wody
5. Sposoby napowietrzania
6. Rola tlenu w procesach oczyszczania i samooczyszczania wód (obieg tlenu w wodach)
7. Obliczenia w zakresie wykorzystywanym do opracowania wyników

Opracowanie wyników pomiarów polega na:

1. Obliczeniu stężeń tlenu rozpuszczonego C_0 i kolejnych C_t .
2. Wykreśleniu zależności $C_t = f(t)$, analizie i eliminacji błędów.
3. Określeniu wartości C_s^{283K} , C_s i $\sqrt{\frac{k_{283}}{k_T}}$.
4. Obliczeniu wartości zmiennej pomocniczej Y dla kolejnych czasów t .
5. Wykreśleniu zależności $Y=f(t)$, analizie i eliminacji błędów.
6. Obliczeniu, metodą najmniejszych kwadratów wartości współczynnika b .
7. Obliczeniu wartości OC dla warunków standardowych.
8. Opracowaniu wniosków, komentarzy i spostrzeżeń.

Obliczenie stężenia tlenu rozpuszczonego – przykład

Do zmiareczkowania próbki o objętości 50 cm^3 zużyto $2,1 \text{ cm}^3$ $0,023 \text{ n}$ r-ru $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

1 gramorównoważnik (val) O_2 to 8 g. 1 miligramorównoważnik (mval) O_2 to 8 mg.
Stężenie normalne roztworu (n) podawane jest w val/dm³.

1 dm³ $0,023 \text{ n}$ r-ru zawiera $0,023 \text{ vala}$ substancji rozpuszczonej.

1 cm³ $0,023 \text{ n}$ r-ru zawiera $0,023 \text{ mvala}$ substancji rozpuszczonej.

$$\begin{array}{l} 1 \text{ cm}^3 - 0,023 \text{ mval} \\ 2,1 \text{ cm}^3 - x \text{ mval} \end{array} \quad x = 0,0483 \text{ mval}$$

$2,1 \text{ cm}^3$ $0,023 \text{ n}$ r-ru $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ zawiera $0,0483 \text{ mval}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Tyle samo tlenu musi być zawarte w 50 cm^3 miareczkowanej próbki.

$$\begin{array}{l} 50 \text{ cm}^3 - 0,0483 \text{ mval O}_2 \\ 1000 \text{ cm}^3 - x \text{ mval O}_2 \end{array} \quad x = 0,966 \text{ mval O}_2$$

$$\begin{array}{l} 1 \text{ mval O}_2 - 8 \text{ mg O}_2 \\ 0,966 \text{ mval O}_2 - x \text{ mg O}_2 \end{array} \quad x = 7,73 \text{ mg O}_2$$

1000 cm^3 (1 dm^3) badanej próbki zawiera $7,73 \text{ mg O}_2$. Stężenie tlenu rozpuszczonego w badanej wodzie wynosi $C = 7,73 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$.

Zawartość tlenu w wodzie w stanie nasycenia w zależności od temperatury

Temp. [K]	C _s [mg O ₂ /dm ³]	Temp. [K]	C _s [mg O ₂ /dm ³]	Temp. [K]	C _s [mg O ₂ /dm ³]
273	14,62	284	11,00	295	8,83
274	14,23	285	10,83	296	8,68
275	13,84	286	10,60	297	8,53
276	13,48	287	10,37	298	8,38
277	13,13	288	10,15	299	8,22
278	12,80	289	9,95	300	7,92
279	12,48	290	9,74	301	7,77
280	12,17	291	9,54	302	7,63
281	11,87	292	9,35	303	7,49
282	11,59	293	9,17		
283	11,25	294	8,99		

Zależność współczynnika $\sqrt{\frac{k_{283}}{k_T}}$ od temperatury

Temp. [K]	$\sqrt{\frac{k_{283}}{k_T}}$	Temp. [K]	$\sqrt{\frac{k_{283}}{k_T}}$
281	1,038	290	0,879
282	1,019	291	0,861
283	1,000	292	0,845
284	0,982	293	0,830
285	0,964	294	0,815
286	0,946	295	0,799
287	0,928	296	0,784
288	0,911	297	0,770
289	0,895		

Tab.1.

Obliczone stężenie roztworu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ [val/dm ³]		C_s [mg O ₂ /dm ³]	
Objętość miareczkowanych próbek wody [ml]		$C_s^{283 K}$ [mg O ₂ /dm ³]	
Temperatura wody [K]		$\sqrt{\frac{k_{283}}{k_T}}$	

Tab.2.

Lp.	t [min]	a [cm ³]			C [mg O ₂ /dm ³]
		1	2	średnio	
1	0				
2	5				
3	10				
4	15				
5	20				
6	25				
7	30				
8	40				

a – objętość r-ru $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ zużyta do zmiareczkowania próbki

Tab.3.

Lp.	t [min]	$Y = \ln \frac{C_s - C_t}{C_s - C_0}$
1	0	
2	5	
3	10	
4	15	
5	20	
6	25	
7	30	
8	40	
b* =		OC* =

* Należy określić jednostki

Tę stronę po wypełnieniu należy zostawić u prowadzącego

Skład zespołu:
Przygotowujący sprawozdanie:

Data:

Pozostali:

Tab.1.

Objętość miareczkowanych próbek wody [ml]		Temperatura wody [K]	
Obj. r-ru jodanu potasu odmierzona do oznaczenia miana r-ru tiosiarczanu sodu [ml]		C_s [mg O ₂ /dm ³]	
Obj. r-ru roztworu Na ₂ S ₂ O ₃ zużyta przy oznaczeniu jego stężenia [ml]	1.	średnia	$C_s^{283 K}$ [mg O ₂ /dm ³]
	2.		
Stężenie użytego r-ru KIO ₃ [val/dm ³]		$\sqrt{\frac{k_{283}}{k_T}}$	

Tab.2.

Lp.	t [min]	a [cm ³]	
		1	2
1	0		
2	5		
3	10		
4	15		
5	20		
6	25		
7	30		
8	40		

a – objętość r-ru Na₂S₂O₃ zużyta do zmiareczkowania próbki

Kontrola poprawności uzyskanych wyników

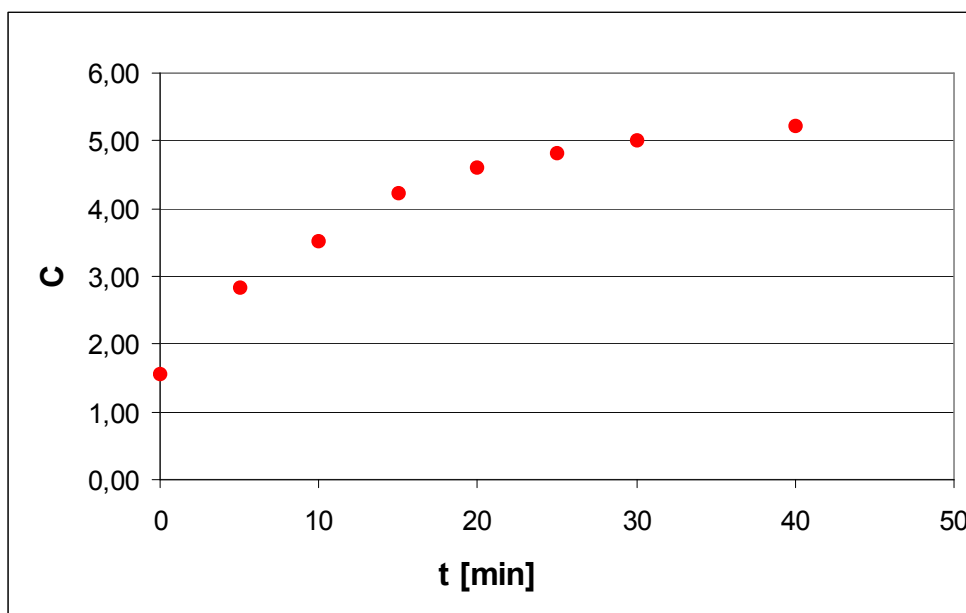
Po wykonanych pomiarach należy ustalić wartości wymienionych poniżej wielkości mierzonych (zielone pola):

t min [min]	V Na ₂ S ₂ O ₃	
	1	2
0		
5		
10		
15		
20		
25		
30		
40		

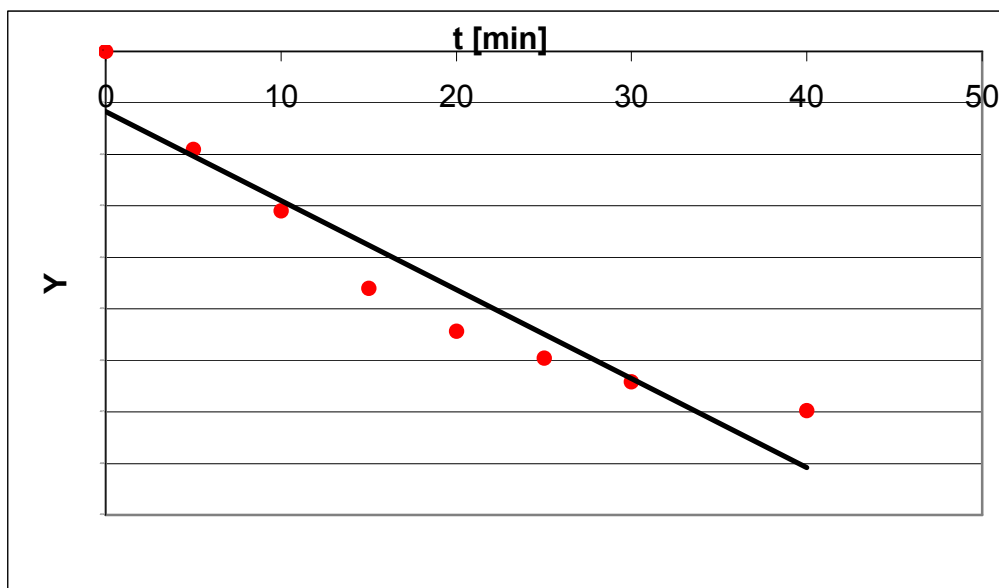
Obj. Próbek		ml
Obj. r-ru jodanu potasu użyta przy oznaczaniu miana r-ru tiosiarcz. sodu		ml
Obj. r-ru tiosiarcz. sodu zużyta przy oznaczaniu jego miana		ml
C _s ^t		mg/l
C _s ²⁸³		mg/l

$$\sqrt{\frac{k_{283}}{k_t}} = \square$$

Po wprowadzeniu danych, na ekranie monitora, można ocenić poprawność uzyskanych wyników na podstawie dwóch zależności: C=f(t) – zależność niemalejąca (stężenie tlenu rozpuszczonego rośnie czasie napowietrzania lub ustala się na poziomie nasycenia)



$Y=f(t)$ – punkty powinny układać się na prostej



Przykładowe zadania:

Wodę odtlenioną (o zawartości tlenu rozpuszczonego = $0,3 \text{ mg/dm}^3$) napowietrzano w czasie 2 min ($t = 283 \text{ K}$ i $p = 760 \text{ mm Hg}$). Po tym czasie pobrano próbkę wody i oznaczono w niej zawartość tlenu rozpuszczonego.

Wykonując oznaczenie metodą Winklera zebrano następujące informacje:

- podczas oznaczenia stężenia r-ru tiosiarczanu sodu, do zmiareczkowania próbki zawierającej 0,25 mvala jodanu potasu, zużyto 18 ml r-ru tiosiarczanu sodu
- do zmiareczkowania pobranej próbki wody, o objętości 100 ml, zużyto 2,0 ml r-ru tiosiarczanu sodu

Jakie jest stężenie tlenu rozpuszczonego w wodzie po podanym czasie napowietrzania? Zakładając, że w podanym czasie napowietrzana można przyjąć stałą szybkość natleniania, oszacuj wartość parametru OC.

Odp.:

Stężenie roztworu tiosiarczanu sodu wynosi $0,0139 \text{ val/dm}^3$

Stężenie tlenu w próbce po napowietrzeniu wynosi $2,22 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$

Zdolność napowietrzania OC jest szybkością natleniania przy pełnym deficycie tlenowych przy temperaturze i ciśnieniu wynoszącym $t = 283 \text{ K}$ i $p = 760 \text{ mm Hg}$.

Ponieważ natlenianie odbywało się przy $t = 283 \text{ K}$ i $p = 760 \text{ mm Hg}$ i miało miejsce przy prawie pełnym deficycie tlenowym ($0,3 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$) można przyjąć, że wartość OC będzie odpowiadała zmierzonej wartości szybkości natleniania. W czasie 2 minut stężenie tlenu w wodzie wzrosło o $2,22 - 0,3 \text{ mgO}_2/\text{dm}^3 = 1,92 \text{ mgO}_2/\text{dm}^3$, szybkość natleniania wynosi więc $1,92 \text{ mgO}_2/\text{dm}^3 / 2 \text{ min} = 0,96 \text{ mgO}_2/(\text{dm}^3 \text{ min})$ i jest to zarazem oszacowana wartość OC.

Ozonowanie wody

Ozon (O_3), odmiana alotropowa tlenu, powstaje z tlenu atmosferycznego pod wpływem wyładowań elektrycznych lub promieniowania krótkofalowego. Może on także powstać pod wpływem działania światła słonecznego na tlen, a także gazy odlotowe z samochodów, produkując tzw. fotochemiczny „smog”. Ozon i jednoatomowy tlen [O] występują w małych ilościach w górnych warstwach atmosfery. Ozon chroni ziemię przed nadmiernym promieniowaniem nadfioletowym. [Dojlido 1995].

Ozon to silny środek bakteriobójczy, nie występuje w wodach naturalnych, ma jednak znaczenie przy oczyszczaniu wody. Używany jest w procesie uzdatniania wody jako substancja silnie utleniająca. Służy do rozkładu związków organicznych, substancji barwnych, do utleniania zredukowanych form żelaza lub manganu, usunięcia bakterii i wirusów, utleniania mikrozanieczyszczeń, poprawy właściwości organoleptycznych wody (barwa, smak) [Kowal i Świdarska-Bróż 2009].

Cel i wykonanie ćwiczenia.

Celem ćwiczenia jest przeprowadzenie ozonowania wody oraz określenie jego podstawowych parametrów i uzyskiwanych efektów. Określanymi parametrami są: czas ozonowania, natężenie przepływu powietrza, wydatek wytwornicy ozonu, stężenia ozonu w strumieniu powietrza, stopień przemiany tlenu w ozon, ilości ozonu wprowadzanego, pozostałego, zużytego i nadmiernego.

Mierzone będą efekty ozonowania polegające na zmianie ilości żywych bakterii w wodzie.

Na wykonanie ćwiczenia składa się:

- przygotowanie instalacji do pracy
- uruchomienie instalacji
- przeprowadzenie rozruchu instalacji
- przeprowadzenie ozonowania wody
- określenie wydatku ozonatora
- wyłączenie instalacji
- wykonanie posiewów bakteriologicznych wody surowej i ozonowanej
- wykonanie oznaczeń ilości ozonu pochłoniętego w płuczkach z roztworem KI
- opracowanie wyników
- opracowanie wniosków, komentarzy i spostrzeżeń

Uwagi praktyczne:

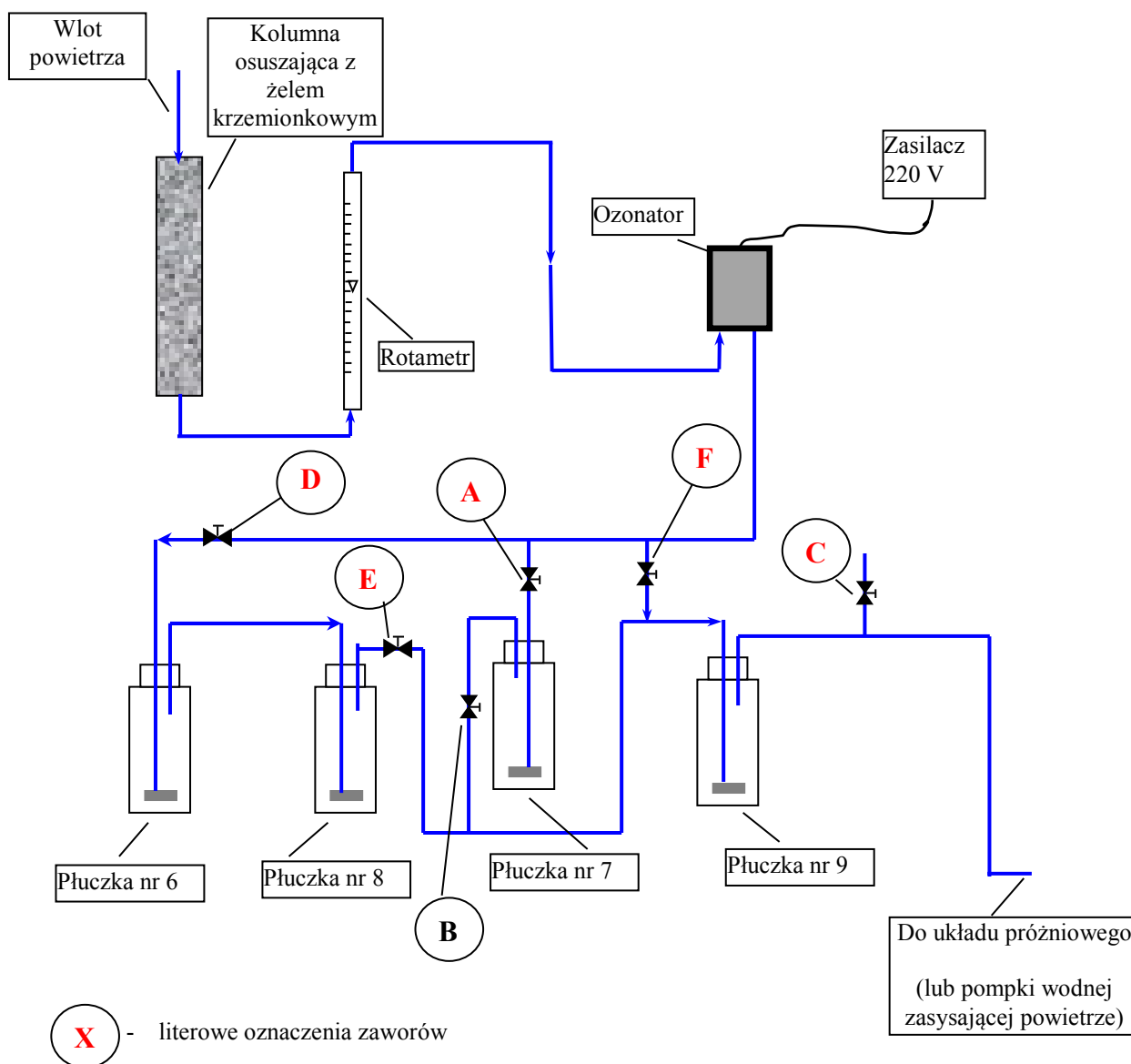
- *nieprecyzyjne i niezgodne z instrukcją przełączanie zaworów instalacji do ozonowania może doprowadzić do zassania i wymieszania zawartości różnych płuczek co powoduje konieczność powtórzenia etapu ozonowania*
- *kolejność czynności związanych z oznaczeniami jakości wody po ozonowaniu (ilość bakterii, ozon pozostały) jest ściśle określona w instrukcji. Pomyłka może spowodować konieczność powtórzenia etapu ozonowania*
- *do oznaczania ilości bakterii w wodzie przygotowana jest niezbędna minimalna ilość sterylnego szkła i odczynników. Wszelkie czynności muszą być wykonane w ściśle określony w instrukcji sposób w ściśle określonej kolejności*

Przygotowanie instalacji do pracy

Należy zapoznać się ze schematem instalacji (rys.), ustalić lokalizację poszczególnych elementów instalacji, sprawdzić połączenia i napełnić płuczki odpowiednimi roztworami:

- nr 6 – 500 ml (lub więcej wg wskazówek prowadzącego) wody akwariowej – płuczka ta pełni rolę reaktora, w którym zachodzi proces ozonowania wody
- nr 7 – 300 ml, świeżo przygotowanego ~ 4%, roztworu KI zakwaszonego 30 ml rozcieńczonego kwasu siarkowego (1+9) – płuczka ta wykorzystywana jest w cyklu pomiaru wydatku ozonatora
- nr 8 – 300 ml, świeżo przygotowanego ~ 4%, roztworu KI zakwaszonego 30 ml rozcieńczonego kwasu siarkowego (1+9) – płuczka ta pracuje szeregowo z płuczką nr 6 i zachodzi w niej pochłanianie ozonu, który nie został wykorzystany podczas ozonowania wody
- nr 9 – ½ objętości płuczki 10% KI zakwaszonego 30 ml rozcieńczonego kwasu siarkowego – płuczka ta pełni rolę płuczki zabezpieczającej. Pochłonięty zostaje w niej ozon powstający w instalacji w trakcie rozruchu i wyłączenia.

Po napełnieniu płuczek zamknąć zawory **A**, **B**, **D**, **E** i maksymalnie odkręcić **C**.



Uruchomienie instalacji

Kolejno należy:

- otworzyć zawór *F* oraz *C* i wyjąć korek zaślepiający wlot powietrza do instalacji
- odkręcić lekko zawór na układzie próżniowym (lub odkręcić wodę zasilającą pompkę wodną)

Przy prawidłowym ustawieniu zaworów strumień powietrza, z małą prędkością, powinien przepływać tylko przez płuczkę nr 9. Przykręcając zawór *C* należy ustawić stałe, wymagane natężenie przepływu powietrza przez instalację (odczyt na rotametrze).

Cykl pracy	Praca instalacji	Zawór					
		A	B	C	D	E	F
Neutralny	Przepływ z bardzo małą prędkością przez płuczkę nr 9 (lub brak przepływu)	x	x	o	x	x	o
Rozruch	Przepływ z założoną prędkością przez płuczkę nr 9	x	x	Uregulować przepływ	x	x	o
Ozonowanie	Przepływ z założoną prędkością przez płuczki nr 6, nr 8 i nr 9	x	x	Uregulować przepływ	o	o	x
Pomiar wydatku ozonatora	Przepływ z założoną prędkością przez płuczki nr 7 i nr 9	o	o	Uregulować przepływ	x	x	x
Wyłączanie	Przepływ z małą prędkością przez płuczkę nr 9	x	x	Uregulować przepływ	x	x	o

Rozruch instalacji

Powietrze przepływając przez kolumny napełnione żelazem krzemionkowym ulega odpyleniu i osuszeniu. Przyjmując założenie, że po 15 minutach (lub po spadku wilgotności do poniżej 15-20%) powietrze jest odpowiednio przygotowane do wytwarzania ozonu należy włączyć ozonator. Przy działającym prawidłowo ozonatorze ozon wytwarzający się w instalacji będzie reagował z KI w płuczce nr 9 powodując wydzielanie się jodu co będzie objawiać się pojawianiem się w niej żółtego zabarwienia.

W tym cyklu instalacja powinna pracować ok. 20 minut (dla ustabilizowania się ilości wytwarzanego ozonu).

Ozonowanie wody

Po ustabilizowaniu się pracy ozonatora można przystąpić do cyklu ozonowania wody.

Należy zamknąć zawór *F* i otworzyć zawory *D* i *E* co spowoduje przepływ strumienia powietrza z ozonem przez płuczki 6 i 8.

Cykl ozonowania należy prowadzić przez 15 minut dokładnie kontrolując czas i przepływ powietrza. W czasie trwania tego cyklu strumień powietrza z ozonem kontaktuje się z wodą, w której zużywana jest część ozonu (ozon zużyty), część ozonu pozostaje w wodzie (ozon pozostały), a reszta przechodzi i zostaje pochłonięta w płuczce nr 8 (ozon nadmierny). Bezpośrednio po zakończeniu ozonowania należy przestawić położenie zaworów do pracy w cyklu pomiaru wydatku ozonatora oraz odlać do sterylnej probówki próbkę wody ozonowanej (do pomiaru ilości bakterii - posiewów). Do pozostałej w

reaktorze wody ozonowanej dodać ok. 1g stałego KI i zakwasić 50 ml roztworu kwasu siarkowego (1+9) po czym dokładnie wymieszać. Po 10 minutach od dodania stałego KI pobrać próbki i od razu je miareczkować.

Oznaczenia ilości ozonu w próbkach z płuczki nr 8 należy wykonać 10 minut po zakończeniu ozonowania.

Pomiar wydatku ozonatora

Kolejnym cyklem pracy instalacji jest pomiar wydatku ozonatora. Zamykając zawory **D** i **E** oraz otwierając zawory **A** i **B** kierujemy strumień powietrza z ozonem przez płuczkę nr 7 (płuczka nr 9 jako zabezpieczająca pracuje w każdym cyklu pracy). Zmiana ilości pracujących w instalacji płuczek powoduje zmiany oporów przepływu co ma wpływ na wielkość przepływu powietrza – należy odpowiednio skorygować przepływ (zawór **C**) tak aby utrzymać go na stałym, założonym poziomie.

Cały ozon wytwarzany w tym cyklu jest pochłaniany w płuczce nr 7 wydzielając w niej równoważną ilość jodu. Cykl pomiaru wydatku ozonatora należy prowadzić przez 15 minut dokładnie kontrolując czas i przepływ powietrza. Bezpośrednio po zakończeniu cyklu pomiaru wydatku należy przejść do cyklu wyłączania instalacji przez zamknięcie zaworów **A** i **B**, otwarcie zaworu **F** oraz wyłączenie ozonatora.

Oznaczenia ilości ozonu w próbkach z płuczki nr 7 należy wykonać 10 minut po zakończeniu pomiaru wydatku ozonatora.

Wyłączenie instalacji

Po zakończonych cyklach pomiarowych należy wyłączyć ozonator i przepuszczać jeszcze przez 5 minut powietrze przez płuczkę nr 9 w celu pochłonięcia resztek ozonu. Po tym czasie zamknąć zawór próżni (lub zakręcić wodę zasilającą pompkę wodną).

Posiewy bakteriologiczne

Do sporządzenia posiewów przygotowane są 2 próbówki zawierające po 9 ml sterylnego płynu fizjologicznego, dwie sterylne pipety 1 ml, trzy sterylne płytki Petriego oraz porcja sterylnego agaru. Płynny gorący agar należy przenieść na stanowisko przygotowywania posiewów tak aby w momencie kiedy będzie użyty nie był ani za gorący (działanie bakteriobójcze) ani za zimny (zestalony). Posiewy należy wykonać metodą wgłębną (zalanie próbek ciepłym, płynnym agarem) z wody akwariowej surowej rozcieńczonej 10 i 100-krotnie oraz z wody akwariowej po ozonowaniu (bez rozcieńczania). Podczas pracy należy pamiętać o przestrzeganiu zasad sterylności. Należy kolejno:

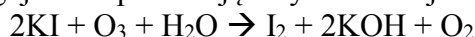
- odpowiednio opisać płytki Petriego w celu ich późniejszej identyfikacji
- wziąć sterylną pipetę 1ml i za jej pomocą umieścić 1ml wody akwariowej surowej w 9 ml płynu fizjologicznego. Zawartość próbówki wymieszać delikatnie pipetą jednocześnie przepłukując ją rozcieńczoną wodą (przez nabieranie i wypuszczanie zawartości próbówki)
- tą samą pipetą (1 ml) przenieść 1 ml tak przygotowanego roztworu (10-krotnie rozcieńczona woda akwariowa) na płytkę Petriego
- posługując się dalej tą samą pipetą przenieść 1 ml 10-krotnie rozcieńczonej wody akwariowej do drugiej próbówki z płynem fizjologicznym, wymieszać, przepłukać pipetę i umieścić 1 ml tak przygotowanego roztworu (100-krotnie rozcieńczona woda akwariowa) na płytce Petriego
- drugą sterylną pipetą (1 ml) nanieść na płytkę Petriego 1 ml wody po ozonowaniu (ze sterylnej próbówki, do której wcześniej odlano część wody z reaktora po ozonowaniu)

- tak przygotowane trzy płytki zalać agarem przestudzonym do temperatury ok. 50 °C. Po zalaniu agarem ostrożnie i dokładnie wymieszać zawartość płytek (ruchem okrężnym na płaskiej powierzchni), odczekać do momentu zestalenia agaru i przenieść płytki do ciepłarki (20 °C) na okres 72 h
- po tym czasie dokonać obliczenia ilości wyhodowanych kolonii bakterii.



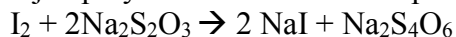
Oznaczenia ilości ozonu

Ozon reaguje z KI powodując wydzielenie jodu:



(wydzielający się jod powoduje żółte do brązowego zabarwienie próbek).

Wydzielony jod można oznaczyć przez miareczkowanie tiosiarczanem sodu (reakcja analogiczna jak przy oznaczaniu tlenu rozpuszczonego metodą Winklera):



wypisane wyżej reakcje są reakcjami typu redox, w których biorą udział 2 gramorównoważniki reagentów: $2I^0 + 2e^- \rightarrow 2I^-$

Ponieważ w reakcji bierze udział 1 mol ozonu (48 g) oznacza to, że 1 gramorównoważnik ozonu odpowiada masie ozonu równej 24 g.

Oznaczenie przebiega analogicznie jak przy oznaczaniu tlenu rozpuszczonego metodą Winklera. Zakwaszoną próbkę miareczkuje się do momentu osiągnięcia jasno-słomkowego zabarwienia, dodaje się ok. 1 cm³ skrobi i kontynuuje się miareczkowanie do całkowitego odbarwienia.

Obliczenie ilości oznaczonego ozonu polega na przeliczeniu ilości gramorównoważników zużytego tiosiarczanu sodu na masę ozonu (1 mval = 24 mg). Przy obliczeniach całej ilości ozonu pochłoniętego w płuczce należy uwzględnić stosunek objętości roztworu w płuczkach do objętości miareczkowanej próbki.

Oznaczenia ozonu należy wykonać w następujących próbkach:

- płuczka nr 6 – 2 próbki po 100 ml (zastosować $\sim 0,01$ n lub $\sim 0,025$ r-r $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)
- płuczka nr 7 – 2 próbki po 50 ml (zastosować $\sim 0,025$ n r-r $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)
- płuczka nr 8 – 2 próbki po 50 ml (zastosować $\sim 0,025$ n r-r $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)

(dokładne stężenie roztworów $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ podane jest na butelkach z roztworami)

Dodatkowo wykonać oznaczenie zawartości ozonu pozostałego (woda z reaktora nr 6 odlana wcześniej do próbki) metodą fotometryczną – Ozone Test, Spectroquant 00607.

Opracowanie wyników

wydatek wytwornicy ozonu:

- obliczyć w $\text{mg O}_3/\text{h}$ na podstawie oznaczonej ilości ozonu w płuczce nr 7 oraz czasu pomiaru wydatku ozonatora

stężenie ozonu w powietrzu przed reaktorem:

- obliczyć w $\text{mg O}_3/\text{dm}^3$ powietrza na podstawie wydatku wytwornicy ozonu i natężenia przepływu powietrza

stężenie ozonu w powietrzu za reaktorem:

- obliczyć w $\text{mg O}_3/\text{dm}^3$ powietrza na podstawie oznaczonej ilości ozonu w płuczce nr 8, czasu ozonowania i natężenia przepływu powietrza

stopień przemiany tlenu w ozon:

- stopień przemiany tlenu w ozon jest wyrażany w % i określa stosunek ilości moli tlenu, która uległa przemianie na ozon do ilości moli tlenu wprowadzonego do wytwornicy. Obliczenie stopnia przemiany wykonuje się w oparciu o następujące dane/informacje:
 - o stężenie ozonu w strumieniu powietrza opuszczającego wytwornicę (czyli przed reaktorem)
 - o powietrze zawiera 21% objętościowych tlenu
 - o udział objętościowy tlenu w powietrzu odpowiada jego udziałowi molowemu
 - o 1 mol gazu (tlenu i ozonu) zajmuje objętość $22,4 \text{ dm}^3$
 - o z trzech moli tlenu powstają 2 mole ozonu ($3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{O}_3$)

ozon wprowadzony do wody:

- jest to ilość ozonu wyrażona w $\text{mg O}_3/\text{dm}^3$ wody wprowadzona do reaktora. Obliczana jest w oparciu o czas ozonowania, natężenie przepływu powietrza, stężenie ozonu w powietrzu przed reaktorem i objętość wody w reaktorze

ozon pozostały:

- ilość ozonu wyrażona w $\text{mg O}_3/\text{dm}^3$ wody pozostająca w wodzie po ozonowaniu. Obliczana jest w oparciu o oznaczenie ozonu w próbkach wody pobranych z reaktora (płuczki nr 6)

ozon nadmierny:

- ilość ozonu wyrażona w $\text{mg O}_3/\text{dm}^3$ wody, która przepłynęła niewykorzystana przez reaktor i została pochłonięta w płuczce nr 8. Obliczana jest w oparciu o oznaczenia ozonu w próbkach pobranych z płuczki nr 8 i objętość wody w reaktorze

ozon zużyty:

- ilość ozonu wyrażona w mg O₃/dm³ wody, która została wykorzystana (zużyta) w procesie ozonowania. Obliczana jest w oparciu o bilans ozonu dla reaktora:

$$\begin{array}{|c|} \hline \text{Ozon} \\ \text{wprowadzony do} \\ \text{wody} \\ \text{mg O}_3/\text{dm}^3 \text{ wody} \\ \hline \end{array} = \begin{array}{|c|} \hline \text{Ozon} \\ \text{pozostały} \\ \text{mg O}_3/\text{dm}^3 \text{ wody} \\ \hline \end{array} + \begin{array}{|c|} \hline \text{Ozon} \\ \text{nadmierny} \\ \text{mg O}_3/\text{dm}^3 \text{ wody} \\ \hline \end{array} + \begin{array}{|c|} \hline \text{Ozon} \\ \text{zużyty} \\ \text{mg O}_3/\text{dm}^3 \text{ wody} \\ \hline \end{array}$$

ilość bakterii w wodzie surowej (akwariowej):

- obliczyć jako ilość kolonii bakterii wyhodowanych na płytkach z posiewami rozcieńczonej wody akwariowej. Ilość bakterii w wodzie podać w przeliczeniu na 1 dm³ wody nierozcieńczonej. W przypadku rozbieżnych wyników z różnych rozcieńczeń przyjąć wynik bardziej wiarygodny (uzasadnić)

ilość bakterii w wodzie po ozonowaniu:

- obliczyć jako ilość kolonii bakterii wyhodowanych na płytkach z posiewem wody po ozonowaniu. Ilość bakterii w wodzie podać w przeliczeniu na 1 dm³ wody. stopień

redukcja ilości bakterii:

- zmiana ilości bakterii w wyniku ozonowania w stosunku do ilości bakterii w wodzie surowej (wyrażona w %)

Wartości pomierzone i wyniki obliczeń zebrać w tabelach 1 – 4.

Wnioski, komentarze i spostrzeżenia

- uwagi i spostrzeżenia związane z wykonaniem ćwiczenia
- wnioski dotyczące wyników obliczeń
- porównanie obliczonych wartości z danymi literaturowymi (stężenie ozonu w powietrzu, dawka ozonu wprowadzanego do wody, ozon pozostały, stopień redukcji ilości bakterii)

Literatura

1. Dojlido J.R., Chemia wód powierzchniowych, Wydawnictwo Ekonomia i Środowisko, Białystok 1995.
2. Kowal A., L., Świdorska-Bróż M., Oczyszczanie wody. Podstawy teoretyczne i technologiczne, procesy i urządzenia. PWN Warszawa 2009.

Zagadnienia do zaliczenia

1. Właściwości ozonu
2. Porównanie metod odkażania wody chlorem i ozonem
3. Wpływ własności powietrza na sprawność ozonatorów
4. Procesy przygotowywania powietrza do produkcji ozonu
5. Mechanizm działania ozonu
6. Obliczenia parametrów pracy instalacji do ozonowania (w zakresie potrzebnym do opracowania wyników)

Algorytm wybranych obliczeń.**Przykładowe dane:**

Pomiar wydatku ozonatora prowadzono przez 15 minut, a proces ozonowania wody przez 10 minut, oba pomiary przy przepływie powietrza 150 l/h. Łączna objętość wody (z kwasem) w płuczce nr 6 (reaktorze) poddawana ozonowaniu wynosiła 500 ml. W płuczce nr 7 i nr 8 znajdowało się po 250 ml (łącznie z kwasem) roztworu KI. Do zmiareczkowania próbek o objętości 100 ml zużyto średnio:

- płuczka nr 6 – 0,4 ml 0,01 n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
- płuczka nr 7 – 5 ml 0,023 n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
- płuczka nr 8 – 2 ml 0,023 n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

Obliczenia:**wydatek wytwornicy ozonu**

do zmiareczkowania 100 ml próbki z płuczki nr 7 zużyto 5 ml 0,023 n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. W próbce znajdowało się więc $5 \cdot 0,023 \cdot 24$ mg ozonu = 2,76 mg. W całej objętości płuczki zostało pochłonięte więc $2,76 \cdot 250/100 = 6,9$ mg ozonu.

Ozonator w czasie 15 minut wytworzył więc 6,9 mg ozonu – jego wydatek wynosi 27,6 mg O_3/h ;

stężenie ozonu w powietrzu przed reaktorem

w instalacji wytwarzane jest 27,6 mg O_3 w ciągu godziny. W tym czasie przez instalację przepływa 150 l powietrza. Stężenie ozonu w powietrzu wynosi $27,6/150 = 0,184$ mg O_3/l powietrza;

ozon wprowadzany do wody

w ciągu 10 minut ozonowania do reaktora wprowadzono $10/60 \cdot 27,6$ mg ozonu = 4,6 mg O_3 . Ponieważ w reaktorze znajdowało się 500 ml wody dawka wprowadzanego ozonu wynosi $4,6 \cdot 1000/500 = 9,2$ mg O_3/l wody

ozon pozostały

do zmiareczkowania 100 ml próbki z płuczki nr 6 zużyto 0,4 ml 0,01 n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. W próbce znajdowało się więc $0,4 \cdot 0,01 \cdot 24$ mg ozonu = 0,096 mg.

Po przeliczeniu na 1 dm³ wody ilość ta wynosi $0,096 \cdot 1000/100 = 0,96$ mg O_3/l wody

stopień przemiany tlenu w ozon

stężenie ozonu w powietrzu wynosi 0,184 mg O_3/l powietrza czyli 0,184 g O_3/m^3 powietrza. We wprowadzonym do instalacji 1 m³ powietrza znajdowało się $1000 \cdot 0,21 = 210$ l tlenu tj. $210/22,4 = 9,375$ mola tlenu. Po przejściu przez ozonator w 1 m³ powietrza znajduje się 0,184 g ozonu tj. $0,184/48 = 0,00383$ mola ozonu. Z trzech moli tlenu powstają dwa mole ozonu, do utworzenia w/w ilości ozonu wykorzystane zostało $0,00383 \cdot 3/2 = 0,00575$ mola tlenu. Stopień przemiany wynosi $0,00575/9,375 \cdot 100\% = 0,0613\%$

Zestawienie wszystkich wyników obliczonych dla powyższego przykładu:

(Wzór tabeli Tab. 2. Wyniki obliczeń)

Wydatek wytwornicy	27,60 mg O_3/h
Stężenie ozonu w powietrzu:	
przed reaktorem	0,18 mg O_3/l pow.
za reaktorem	0,11 mg O_3/l pow.
Stopień przemiany tlenu w ozon	0,06 %
Ozon pozostały	0,96 mg O_3/l wody
Ozon zużyty	2,72 mg O_3/l wody
Ozon wprowadzony do wody	9,20 mg O_3/l wody
Ozon nadmierny	5,52 mg O_3/l wody

Tab. 1. Dane pomiarowe

Czas pomiaru wydatku ozonatora			min
Czas ozonowania			min
Przepływ powietrza			l/h
Objętości roztworów w płuczkach [ml] (łącznie z objętością dodanego r-ru kwasu)			
Nr 6		Nr 7	
Objętości próbek z płuczek użyte do miareczkowania [ml]			
Nr 6		Nr 7	
Wyniki miareczkowania			
Płuczka nr 6			
Stężenie tiosiarczanu			n
zużyta ilość			ml
Płuczka nr 7			
Stężenie tiosiarczanu			n
zużyta ilość			ml
Płuczka nr 8			
Stężenie tiosiarczanu			n
zużyta ilość			ml
Wynik oznaczenia fotometrycznego ozonu pozostałego			mg O ₃ /dm ³

Tab. 2. Wyniki obliczeń

Wydatek wytwornicy	mg O ₃ /h
Stężenie ozonu w powietrzu:	
przed reaktorem	mg O ₃ /l pow.
za reaktorem	mg O ₃ /l pow.
Stopień przemiany tlenu w ozon	%
Ozon pozostały	mg O ₃ /l wody
Ozon zużyty	mg O ₃ /l wody
Ozon wprowadzony do wody	mg O ₃ /l wody
Ozon nadmierny	mg O ₃ /l wody

Tab. 3. Dane do obliczenia ilości bakterii

Woda	Stopień rozcieńczenia	Średnica płytki	Powierzchnia, na której policzono ilość kolonii bakterii [cm ²]	Policzona ilość kolonii bakterii	Obliczona ilość kolonii bakterii na całej płytce
akwariowa					
akwariowa					
ozonowana					

Tab. 4. Ocena ilości bakterii

Woda	stopień rozcieńczenia	Policzone na płytce ilości kolonii bakterii	Ilość bakterii w przeliczeniu na 1 dm ³ nierozcieńczonej wody
akwariowa			
akwariowa			
ozonowana			
Przyjęte ilości bakterii w 1 dm ³ wody			
akwariowej			
ozonowanej			
Stopień redukcji ilości bakterii = %			

Tę stronę po wypełnieniu należy zostawić u prowadzącego

Tab. 1. Dane pomiarowe

Czas pomiaru wydatku ozonatora				min	
Czas ozonowania				min	
Przepływ powietrza				l/h	
Objętości roztworów w płuczkach [ml] (łącznie z objętością dodanego r-ru kwasu)					
Nr 6		Nr 7		Nr 8	
Objętości próbek z płuczek użyte do miareczkowania [ml]					
Nr 6		Nr 7		Nr 8	
Wyniki miareczkowania					
Płuczka nr 6					
Stężenie tiosiarczanu				n	
zużyta ilość				ml	
Płuczka nr 7					
Stężenie tiosiarczanu				n	
zużyta ilość				ml	
Płuczka nr 8					
Stężenie tiosiarczanu				n	
zużyta ilość				ml	
Wynik oznaczenia fotometrycznego ozonu pozostałego				mg O ₃ /dm ³	

Data:

Skład zespołu:
Przygotowujący sprawozdanie:

Pozostali:

Tab. 3. Dane do obliczenia ilości bakterii.

Woda	Stopień rozcieńczenia	Średnica płytki	Powierzchnia, na której policzono ilość kolonii bakterii [cm ²]	Policzona ilość kolonii bakterii
akwariowa				
akwariowa				
ozonowana				

Zał. 1. Zasady BHP w laboratorium chemicznym.

Wszystko jest trucizną i nic nią nie jest.

Dawka decyduje tylko, czy coś nie jest trucizną.

Paracelsus

W czasie zajęć laboratoryjnych należy zawsze pamiętać o tym, że cały szereg substancji i roztworów używanych do ćwiczeń to związki **żrące, parzące lub trujące**. Konieczność częstego używania otwartego płomienia gazowego i łatwopalnych rozpuszczalników stwarza poważne niebezpieczeństwo **pożaru lub wybuchu**. Dlatego przed przystąpieniem do ćwiczeń laboratoryjnych należy zapoznać się z przepisami organizacji i bezpieczeństwa pracy w laboratorium chemicznym, ściśle stosować się do tych przepisów oraz instrukcji osób prowadzących ćwiczenia.

1. W pracowni nie wolno spożywać pokarmów i płynów oraz palić tytoniu.
2. Student przystępujący do ćwiczeń praktycznych jest zobowiązany założyć bawełniany fartuch ochronny.
3. Butelek z odczynnikami umieszczonych na stołach i półkach nie należy przenosić w inne miejsce. Nie wolno zamieniać korków od butelek z odczynnikami oraz wkładać brudnych pipet do butelek.
4. Podczas czynności pipetowania należy posługiwać się urządzeniami aspirującymi.
Żadnych odczynników nie aspirujemy ustami!
5. Szczególną ostrożność należy zachować przy używaniu odczynników z napisem „ostrożnie” lub „trucizna”. W przypadku rozlania takiego odczynnika należy natychmiast powiadomić o tym zdarzeniu osobę prowadzącą zajęcia.
6. Stężone kwasy i zasady w zetknięciu ze skórą mogą powodować dotkliwe oparzenia.
W przypadku poparzenia należy natychmiast splukać żrący płyn silnym strumieniem wody, a następnie zobojętnić: kwasy 5% roztworem wodorowęglanu sodowego, a zasady – 2% roztworem kwasu octowego i zgłosić się do osoby prowadzącej zajęcia.
7. Podczas zajęć laboratoryjnych **szczególnie należy uważać na oczy!**
8. Przed przystąpieniem do ćwiczeń zapoznać się z miejscem, w którym znajdują się roztwory do zobojętniania kwasów i zasad.
9. Podczas podgrzewania płynów w probówkach nad płomieniem palnika, należy używać drewnianych łapek. W celu uniknięcia lokalnego przegrzania, przez cały czas

potrząsamy probówką. Należy pamiętać aby nie kierować wylotu probówki w swoją stronę lub w stronę któregokolwiek sąsiada.

10. Po zakończeniu ćwiczeń należy umyć szkło, uporządkować odczynniki i sprzęt, wyłączyć urządzenia zasilane elektrycznie, zgasić palniki, zakręcić krany.

11. Po zakończeniu zajęć należy starannie umyć ręce.

Zasady BHP w laboratorium chemicznym zostały opracowane na podstawie: Bezpieczeństwo w laboratorium chemicznym. Praktyczny poradnik dla nauczyciela. Pod redakcją: Gorczyca P., Maciejowska I., Wilamowski J.

(<http://www.zmnch.pl/files/chlasts/poradnik.pdf>).

PIERWSZA POMOC W NAGŁYCH WYPADKACH

Kontakt substancji chemicznej z okiem może uszkodzić tkankę, powodując ślepotę. Jeżeli substancja chemiczna dostanie się do oka (oczu), należy je natychmiast przemyć dużą ilością wody, przez co najmniej 15 minut, stosując natrysk do przemywania oczu. Należy zapewnić pomoc medyczną.

W przypadku zatrucia poprzez drogi oddechowe (droga inhalacyjna), gdy substancja chemiczna była wdychana, poszkodowanego należy wyprowadzić natychmiast na świeże powietrze, rozpiąć, rozluźnić odzież i zdjąć ją, jeżeli jest skażona. Gdy jest to konieczne, należy wezwać pomoc medyczną. W przypadku, gdy substancja chemiczna została połknięta, należy wezwać pomoc medyczną.

UWAGA: Wywoływanie wymiotów może być niebezpieczne, gdy poszkodowany nie jest całkowicie przytomny albo gdy substancja połknięta ma właściwości żrące.

Oparzenia termiczne - oparzoną powierzchnię należy zanurzyć i przytrzymać przez dłuższy czas w zimnej wodzie, a następnie powinno przyłożyć się jałowy opatrunek. Jeżeli powierzchnia oparzenia jest duża, należy postępować podobnie, a następnie okryć oparzoną powierzchnię czystym prześcieradłem. Na oparzenia stosować zimną wodę lub okład z lodu.

UWAGA: nie nakładać kremów ani tłuszczu.

Gdy jest to konieczne, należy wezwać pomoc medyczną.

Oparzenia chemiczne - (kwas lub zasada), spłukać skórę zimną wodą przez co najmniej 15 minut (gdy to możliwe użyć prysznic). **Nigdy nie neutralizować silnego kwasu silną zasadą i silnej zasady silnym kwasem.** Zdjąć ubranie z poparzonej części ciała i nałożyć jałowy opatrunek. Wezwać pomoc medyczną.

Zasada, której należy przestrzegać: po wypadku należy wezwać pomoc medyczną przynajmniej kontrolnie, szczególnie, jeżeli doszło do skażenia oczu lub gdy narażenie substancją chemiczną nastąpiło drogą oddechową albo przez kontakt ze skórą.

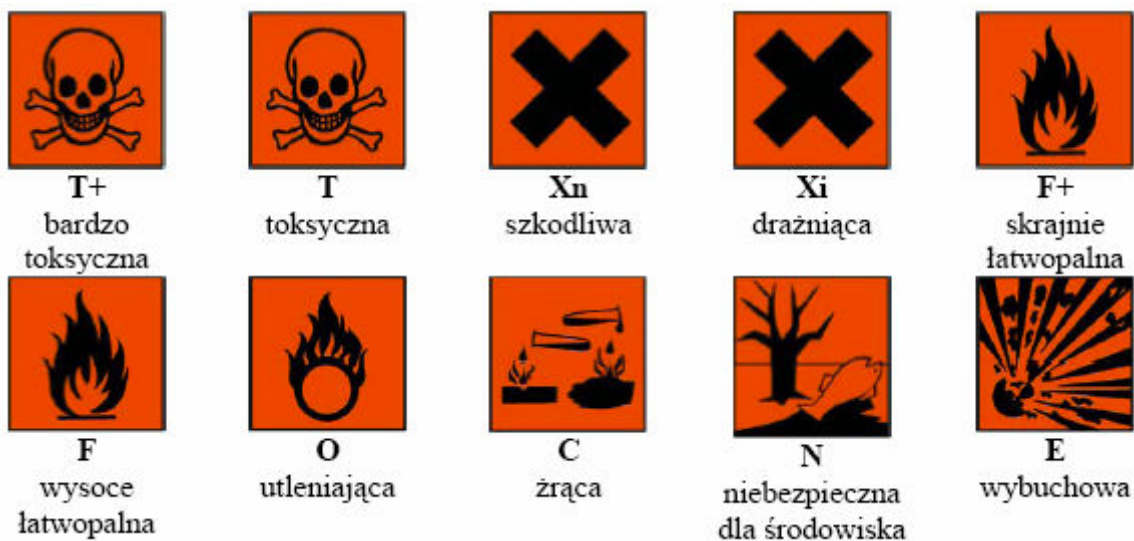
Zasady udzielania pierwszej pomocy w laboratorium chemicznym zostały opracowane na podstawie: Bezpieczeństwo w laboratorium chemicznym. Praktyczny poradnik dla nauczyciela. Pod redakcją: Gorczyca P, Maciejowska I., Wilamowski J. (<http://www.zmnch.pl/files/chlasts/poradnik.pdf>).

Zal. 2. Objaśnienia symboli zagrożeń oraz zwrotów wskazujących stopień zagrożenia i określających warunki bezpiecznego stosowania odczynników chemicznych

Symbole zagrożenia

Substancje i preparaty wybuchowe	E
Substancje i preparaty utleniające	O
Substancje i preparaty skrajnie łatwo palne	F+
Substancje i preparaty wysoce łatwo palne	F
Substancje i preparaty bardzo toksyczne	T+
Substancje i preparaty toksyczne	T
Substancje i preparaty szkodliwe	Xn
Substancje i preparaty żrące	C
Substancje i preparaty drażniące	Xi
Substancje i preparaty niebezpieczne dla środowiska	N

Oznaczenia graficzne:



Nr zwrotu Zwrot określający warunki bezpiecznego stosowania (zwrot S)

- S1 Przechowywać pod zamknięciem.
- S2 Chronić przed dziećmi.
- S3 Przechowywać w chłodnym miejscu.
- S4 Nie przechowywać w pomieszczeniach mieszkalnych.
- S5 Przechowywać w ... (cieczy wskazanej przez producenta).
- S6 Przechowywać w atmosferze ... (obojętnego gazu wskazanego przez producenta).
- S7 Przechowywać pojemnik szczelnie zamknięty.
- S8 Przechowywać pojemnik w suchym pomieszczeniu.
- S9 Przechowywać pojemnik w miejscu dobrze wentylowanym.
- S12 Nie przechowywać pojemnika szczelnie zamkniętego.
- S13 Nie przechowywać razem z żywnością, napojami i paszami dla zwierząt.
- S14 Nie przechowywać razem z ... (materiałami określonymi przez producenta).
- S15 Przechowywać z dala od źródeł ciepła.

- S16 Nie przechowywać w pobliżu źródeł zapłonu - nie palić tytoniu.
- S17 Nie przechowywać razem z materiałami zapalnymi.
- S18 Zachować ostrożność w trakcie otwierania i manipulacji z pojemnikiem.
- S20 Nie jeść i nie pić podczas stosowania produktu.
- S21 Nie palić tytoniu podczas stosowania produktu.
- S22 Nie wdychać pyłu.
- S23 Nie wdychać gazu/dymu/pary/rozpylonej cieczy (rodzaj określi producent).
- S24 Unikać zanieczyszczenia skóry.
- S25 Unikać zanieczyszczenia oczu.
- S26 Zanieczyszczone oczy przemyć natychmiast dużą ilością wody i zasięgnąć porady lekarza.
- S27 Natychmiast zdjąć całą zanieczyszczoną odzież.
- S28 Zanieczyszczoną skórę natychmiast przemyć dużą ilością ... (cieczy określonej przez producenta).
- S29 Nie wprowadzać do kanalizacji.
- S30 Nigdy nie dodawać wody do tego produktu.
- S33 Zastosować środki ostrożności zapobiegające wyładowaniom elektrostatycznym.
- S35 Usuwać produkt i jego opakowanie w sposób bezpieczny.
- S36 Nosić odpowiednią odzież ochronną.
- S37 Nosić odpowiednie rękawice ochronne.
- S38 W przypadku niedostatecznej wentylacji stosować odpowiednie indywidualne środki ochrony dróg oddechowych.
- S39 Nosić okulary lub ochronę twarzy.
- S40 Czyścić podłogę i wszystkie inne obiekty zanieczyszczone tym produktem ... (środkiem wskazanym przez producenta).
- S41 Nie wdychać dymów powstających w wyniku pożaru lub wybuchu.
- S42 Podczas fumigacji/rozpylania/natryskiwania stosować odpowiednie środki ochrony dróg oddechowych (rodzaj określi producent).
- S43 W przypadku pożaru używać ... (podać rodzaj sprzętu przeciwpożarowego. Jeżeli woda zwiększa zagrożenie, dodać: "nigdy nie używać wody").
- S45 W przypadku awarii lub jeżeli źle się poczujesz, niezwłocznie zasięgnij porady lekarza - jeżeli to możliwe, pokaż etykietę.
- S46 W razie połknięcia niezwłocznie zasięgnij porady lekarza - pokaż opakowanie lub etykietę.
- S47 Przechowywać w temperaturze nieprzekraczającej ... °C (określi producent).
- S48 Przechowywać produkt zwilżony ... (właściwy materiał określi producent).
- S49 Przechowywać wyłącznie w oryginalnym opakowaniu.
- S50 Nie mieszać z ... (określi producent).
- S51 Stosować wyłącznie w dobrze wentylowanych pomieszczeniach.
- S52 Nie zaleca się nanoszenia na duże płaszczyzny wewnątrz pomieszczeń.
- S53 Unikać narażenia - przed użyciem zapoznać się z instrukcją.
- S56 Zużyty produkt oraz opakowanie dostarczyć na składowisko odpadów niebezpiecznych.
- S57 Używać odpowiednich pojemników zapobiegających skażeniu środowiska.
- S59 Przestrzegać wskazówek producenta lub dostawcy dotyczących odzysku lub wtórnego wykorzystania.
- S60 Produkt i opakowanie usuwać jako odpad niebezpieczny.
- S61 Unikać zrzutów do środowiska. Postępować zgodnie z instrukcją lub kartą charakterystyki.
- S62 W razie połknięcia nie wywoływać wymiotów: niezwłocznie zasięgnąć porady lekarza i pokazać opakowanie lub etykietę.
- S63 W przypadku zatrucia drogą oddechową wyprowadzić lub wynieść poszkodowanego na świeże powietrze i zapewnić warunki do odpoczynku.
- S64 W przypadku połknięcia wypłukać usta wodą - nigdy nie stosować u osób nieprzytomnych.

ŁĄCZONE ZWROTY S

- S1/2 Przechowywać pod zamknięciem i chronić przed dziećmi.
- S3/7 Przechowywać pojemnik szczelnie zamknięty w chłodnym miejscu.
- S3/9/14 Przechowywać w chłodnym, dobrze wentylowanym miejscu, z dala od ... (materiału wskazanego przez producenta).
- S3/9/14/49 Przechowywać wyłącznie w oryginalnym opakowaniu, w chłodnym, dobrze wentylowanym miejscu; nie przechowywać razem z ... (materiałami wskazanymi przez producenta).
- S3/9/49 Przechowywać wyłącznie w oryginalnym opakowaniu w chłodnym, dobrze wentylowanym miejscu.
- S3/14 Przechowywać w chłodnym miejscu; nie przechowywać razem z ... (materiałami wskazanymi przez producenta).

- S7/8 Przechowywać pojemnik szczelnie zamknięty w suchym pomieszczeniu.
S7/9 Przechowywać pojemnik szczelnie zamknięty w miejscu dobrze wentylowanym.
S7/47 Przechowywać pojemnik szczelnie zamknięty w temperaturze nieprzekraczającej ... °C (określi producent).
S20/21 Nie jeść i nie pić oraz nie palić tytoniu podczas stosowania produktu.
S24/25 Unikać zanieczyszczenia skóry i oczu.
S27/28 W przypadku zanieczyszczenia skóry natychmiast zdjąć całą zanieczyszczoną odzież i przenieść zanieczyszczoną skórę dużą ilością ... (rodzaj cieczy określi producent).
S29/35 Nie wprowadzać do kanalizacji, a produkt i opakowanie usuwać w sposób bezpieczny.
S29/56 Nie wprowadzać do kanalizacji, a zużyty produkt i opakowanie dostarczyć na składowisko odpadów niebezpiecznych.
S36/37 Nosić odpowiednią odzież ochronną i odpowiednie rękawice ochronne.
S36/37/39 Nosić odpowiednią odzież ochronną, odpowiednie rękawice ochronne i okulary lub ochronę twarzy.
S36/39 Nosić odpowiednią odzież ochronną i okulary lub ochronę twarzy.
S37/39 Nosić odpowiednie rękawice ochronne i okulary lub ochronę twarzy.
S47/49 Przechowywać wyłącznie w oryginalnym opakowaniu w temperaturze nieprzekraczającej ... °C (określi producent).

**NUMER ZWROTU ZWROT WSKAZUJĄCY RODZAJ ZAGROŻENIA
(zwrot R)**

- R1** - Produkt wybuchowy w stanie suchym.
R2 - Zagrożenie wybuchem wskutek uderzenia, tarcia, kontaktu z ogniem lub innymi źródłami zapłonu.
R3 - Skrajne zagrożenie wybuchem wskutek uderzenia, tarcia, kontaktu z ogniem lub innymi źródłami zapłonu.
R4 - Tworzy łatwo wybuchające związki metaliczne.
R5 - Ogrzanie grozi wybuchem.
R6 - Produkt wybuchowy z dostępem i bez dostępu powietrza.
R7 - Może spowodować pożar.
R8 - Kontakt z materiałami zapalnymi może spowodować pożar.
R9 - Grozi wybuchem po zmieszaniu z materiałem zapalnym.
R10 - Produkt łatwo palny.
R11 - Produkt wysoce łatwo palny.
R12 - Produkt skrajnie łatwo palny.
R14 - Reaguje gwałtownie z wodą.
R15 - W kontakcie z wodą uwalnia skrajnie łatwopalne gazy.
R16 - Produkt wybuchowy po zmieszaniu z substancjami utleniającymi.
R17 - Samorzutnie zapala się w powietrzu.
R18 - Podczas stosowania mogą powstawać łatwo palne lub wybuchowe mieszaniny par z powietrzem.
R19 - Może tworzyć wybuchowe nadtlenki.
R20 - Działa szkodliwie przez drogi oddechowe.
R21 - Działa szkodliwie w kontakcie ze skórą.
R22 - Działa szkodliwie po połknięciu.
R23 - Działa toksycznie przez drogi oddechowe.
R24 - Działa toksycznie w kontakcie ze skórą.
R25 - Działa toksycznie po połknięciu.
R26 - Działa bardzo toksycznie przez drogi oddechowe.
R27 - Działa bardzo toksycznie w kontakcie ze skórą.
R28 - Działa bardzo toksycznie po połknięciu.
R29 - W kontakcie z wodą uwalnia toksyczne gazy.
R30 - Podczas stosowania może stać się wysoce łatwo palny.
R31 - W kontakcie z kwasami uwalnia toksyczne gazy.
R32 - W kontakcie z kwasami uwalnia bardzo toksyczne gazy.
R33 - Niebezpieczeństwo kumulacji w organizmie.
R34 - Powoduje oparzenia.
R35 - Powoduje poważne oparzenia.
R36 - Działa drażniąco na oczy.
R37 - Działa drażniąco na drogi oddechowe.

- R38 - Działa drażniąco na skórę.
- R39 - Zagroza powstaniem bardzo poważnych nieodwracalnych zmian w stanie zdrowia.
- R40 - Ograniczone dowody działania rakotwórczego.
- R41 - Ryzyko poważnego uszkodzenia oczu.
- R42 - Może powodować uczulenie w następstwie narażenia drogą oddechową.
- R43 - Może powodować uczulenie w kontakcie ze skórą.
- R44 - Zagrożenie wybuchem po ogrzaniu w zamkniętym pojemniku.
- R45 - Może powodować raka.
- R46 - Może powodować dziedziczne wady genetyczne.
- R48 - Stwarza poważne zagrożenie zdrowia w następstwie długotrwałego narażenia.
- R49 - Może powodować raka w następstwie narażenia drogą oddechową.
- R50 - Działa bardzo toksycznie na organizmy wodne.
- R51 - Działa toksycznie na organizmy wodne.
- R52 - Działa szkodliwie na organizmy wodne.
- R53 - Może powodować długo utrzymujące się niekorzystne zmiany w środowisku wodnym.
- R54 - Działa toksycznie na rośliny.
- R55 - Działa toksycznie na zwierzęta.
- R56 - Działa toksycznie na organizmy glebowe.
- R57 - Działa toksycznie na pszczoły.
- R58 - Może powodować długo utrzymujące się niekorzystne zmiany w środowisku.
- R59 - Stwarza zagrożenie dla warstwy ozonowej.
- R60 - Może upośledzać płodność.
- R61 - Może działać szkodliwie na dziecko w łonie matki.
- R62 - Możliwe ryzyko upośledzenia płodności.
- R63 - Możliwe ryzyko szkodliwego działania na dziecko w łonie matki.
- R64 - Może oddziaływać szkodliwie na dzieci karmione piersią.
- R65 - Działa szkodliwie; może powodować uszkodzenie płuc w przypadku połknięcia.
- R66 - Powtarzające się narażenie może powodować wysuszenie lub pękanie skóry.
- R67 - Pary mogą wywoływać uczucie senności i zawroty głowy.
- R68 - Możliwe ryzyko powstania nieodwracalnych zmian w stanie zdrowia.

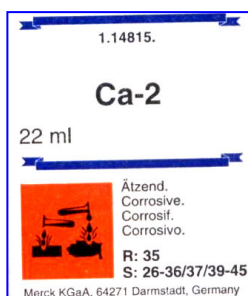
ŁĄCZONE ZWROTY R

- R14/15 - Reaguje gwałtownie z wodą, uwalniając skrajnie łatwo palne gazy.
- R15/29 - W kontakcie z wodą uwalnia skrajnie łatwo palne, toksyczne gazy.
- R20/21 - Działa szkodliwie przez drogi oddechowe i w kontakcie ze skórą.
- R20/22 - Działa szkodliwie przez drogi oddechowe i po połknięciu.
- R20/21/22 - Działa szkodliwie przez drogi oddechowe, w kontakcie ze skórą i po połknięciu.
- R21/22 - Działa szkodliwie w kontakcie ze skórą i po połknięciu.
- R23/24 - Działa toksycznie przez drogi oddechowe i w kontakcie ze skórą.
- R23/25 - Działa toksycznie przez drogi oddechowe i po połknięciu.
- R23/24/25 - Działa toksycznie przez drogi oddechowe, w kontakcie ze skórą i po połknięciu.
- R24/25 - Działa toksycznie w kontakcie ze skórą i po połknięciu.
- R26/27 - Działa bardzo toksycznie przez drogi oddechowe i w kontakcie ze skórą.
- R26/28 - Działa bardzo toksycznie przez drogi oddechowe i po połknięciu.
- R26/27/28 - Działa bardzo toksycznie przez drogi oddechowe, w kontakcie ze skórą i po połknięciu.
- R27/28 - Działa bardzo toksycznie w kontakcie ze skórą i po połknięciu.
- R36/37 - Działa drażniąco na oczy i drogi oddechowe.
- R36/38 - Działa drażniąco na oczy i skórę.
- R36/37/38 - Działa drażniąco na oczy, drogi oddechowe i skórę.
- R37/38 - Działa drażniąco na drogi oddechowe i skórę.
- R39/23 - Działa toksycznie przez drogi oddechowe; zagraża powstaniem bardzo poważnych nieodwracalnych zmian w stanie zdrowia.
- R39/24 - Działa toksycznie w kontakcie ze skórą; zagraża powstaniem bardzo poważnych nieodwracalnych zmian w stanie zdrowia.
- R39/25 - Działa toksycznie po połknięciu; zagraża powstaniem bardzo poważnych nieodwracalnych zmian w stanie zdrowia.
- R39/23/24 - Działa toksycznie przez drogi oddechowe i w kontakcie ze skórą; zagraża powstaniem bardzo poważnych nieodwracalnych zmian w stanie zdrowia.

- R39/23/25** - Działa toksycznie przez drogi oddechowe i po połknięciu; zagraża powstaniem bardzo poważnych nieodwracalnych zmian w stanie zdrowia.
- R39/24/25** - Działa toksycznie w kontakcie ze skórą i po połknięciu; zagraża powstaniem bardzo poważnych nieodwracalnych zmian w stanie zdrowia.
- R39/23/24/25** - Działa toksycznie przez drogi oddechowe, w kontakcie ze skórą i po połknięciu; zagraża powstaniem bardzo poważnych nieodwracalnych zmian w stanie zdrowia.
- R39/26** - Działa bardzo toksycznie przez drogi oddechowe; zagraża powstaniem bardzo poważnych nieodwracalnych zmian w stanie zdrowia.
- R39/27** - Działa bardzo toksycznie w kontakcie ze skórą; zagraża powstaniem bardzo poważnych nieodwracalnych zmian w stanie zdrowia.
- R39/28** - Działa bardzo toksycznie po połknięciu; zagraża powstaniem bardzo poważnych nieodwracalnych zmian w stanie zdrowia.
- R39/26/27** - Działa bardzo toksycznie przez drogi oddechowe i w kontakcie ze skórą; zagraża powstaniem bardzo poważnych nieodwracalnych zmian w stanie zdrowia.
- R39/26/28** - Działa bardzo toksycznie przez drogi oddechowe i po połknięciu; zagraża powstaniem bardzo poważnych nieodwracalnych zmian w stanie zdrowia.
- R39/27/28** - Działa bardzo toksycznie w kontakcie ze skórą i po połknięciu; zagraża powstaniem bardzo poważnych nieodwracalnych zmian w stanie zdrowia.
- R39/26/27/28** - Działa bardzo toksycznie przez drogi oddechowe, w kontakcie ze skórą i po połknięciu; zagraża powstaniem bardzo poważnych nieodwracalnych zmian w stanie zdrowia.
- R42/43** - Może powodować uczulenie w następstwie narażenia drogą oddechową i w kontakcie ze skórą.
- R48/20** - Działa szkodliwie przez drogi oddechowe; stwarza poważne zagrożenie zdrowia w następstwie długotrwałego narażenia.
- R48/21** - Działa szkodliwie w kontakcie ze skórą; stwarza poważne zagrożenie zdrowia w następstwie długotrwałego narażenia.
- R48/22** - Działa szkodliwie po połknięciu; stwarza poważne zagrożenie zdrowia w następstwie długotrwałego narażenia.
- R48/20/21** - Działa szkodliwie przez drogi oddechowe i w kontakcie ze skórą; stwarza poważne zagrożenie zdrowia w następstwie długotrwałego narażenia.
- R48/20/22** - Działa szkodliwie przez drogi oddechowe i po połknięciu; stwarza poważne zagrożenie zdrowia w następstwie długotrwałego narażenia.
- R48/21/22** - Działa szkodliwie w kontakcie ze skórą i po połknięciu; stwarza poważne zagrożenie zdrowia w następstwie długotrwałego narażenia.
- R48/20/21/22** - Działa szkodliwie przez drogi oddechowe, w kontakcie ze skórą i po połknięciu; stwarza poważne zagrożenie zdrowia w następstwie długotrwałego narażenia.
- R48/23** - Działa toksycznie przez drogi oddechowe; stwarza poważne zagrożenie zdrowia w następstwie długotrwałego narażenia.
- R48/24** - Działa toksycznie w kontakcie ze skórą; stwarza poważne zagrożenie zdrowia w następstwie długotrwałego narażenia.
- R48/25** - Działa toksycznie po połknięciu; stwarza poważne zagrożenie zdrowia w następstwie długotrwałego narażenia.
- R48/23/24** - Działa toksycznie przez drogi oddechowe i w kontakcie ze skórą; stwarza poważne zagrożenie zdrowia w następstwie długotrwałego narażenia.
- R48/23/25** - Działa toksycznie przez drogi oddechowe i po połknięciu; stwarza poważne zagrożenie zdrowia w następstwie długotrwałego narażenia.
- R48/24/25** - Działa toksycznie w kontakcie ze skórą i po połknięciu; stwarza poważne zagrożenie zdrowia w następstwie długotrwałego narażenia.
- R48/23/24/25** - Działa toksycznie przez drogi oddechowe, w kontakcie ze skórą i po połknięciu; stwarza poważne zagrożenie zdrowia w następstwie długotrwałego narażenia.
- R50/53** - Działa bardzo toksycznie na organizmy wodne; może powodować długo utrzymujące się niekorzystne zmiany w środowisku wodnym.
- R51/53** - Działa toksycznie na organizmy wodne; może powodować długo utrzymujące się niekorzystne zmiany w środowisku wodnym.
- R52/53** - Działa szkodliwie na organizmy wodne; może powodować długo utrzymujące się niekorzystne zmiany w środowisku wodnym.
- R68/20** - Działa szkodliwie przez drogi oddechowe; możliwe ryzyko powstania nieodwracalnych zmian w stanie zdrowia.
- R68/21** - Działa szkodliwie w kontakcie ze skórą; możliwe ryzyko powstania nieodwracalnych zmian w stanie zdrowia.

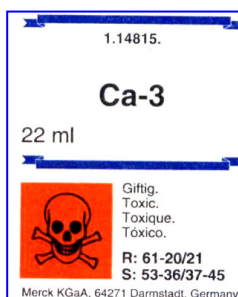
- R68/22** - Działa szkodliwie po połknięciu; możliwe ryzyko powstania nieodwracalnych zmian w stanie zdrowia.
- R68/20/21** - Działa szkodliwie przez drogi oddechowe i w kontakcie ze skórą; możliwe ryzyko powstania nieodwracalnych zmian w stanie zdrowia.
- R68/20/22** - Działa szkodliwie przez drogi oddechowe i po połknięciu; możliwe ryzyko powstania nieodwracalnych zmian w stanie zdrowia.
- R68/21/22** - Działa szkodliwie w kontakcie ze skórą i po połknięciu; możliwe ryzyko powstania nieodwracalnych zmian w stanie zdrowia.
- R68/20/21/22** - Działa szkodliwie przez drogi oddechowe, w kontakcie ze skórą i po połknięciu; możliwe ryzyko powstania nieodwracalnych zmian w stanie zdrowia.

Przykładowe oznaczenia (na przykładzie odczynników z zestawu do fotometrycznego oznaczania wapnia – test 14815):



Żrący „C”.

- R35** - powoduje poważne oparzenia
- S26** - zanieczyszczone oczy przemyć natychmiast dużą ilością wody i zasięgnąć porady lekarza
- S45** - w przypadku awarii lub jeżeli źle się poczujesz, niezwłocznie zasięgnij porady lekarza - jeżeli to możliwe, pokaż etykietę
- S36/37/39** - nosić odpowiednią odzież ochronną, odpowiednie rękawice ochronne i okulary lub ochronę twarzy



Toksyczny „T”

- R61** - może działać szkodliwie na dziecko w łonie matki
- R20/21** - działa szkodliwie przez drogi oddechowe i w kontakcie ze skórą
- S45** - w przypadku awarii lub jeżeli źle się poczujesz, niezwłocznie zasięgnij porady lekarza - jeżeli to możliwe, pokaż etykietę
- S53** - unikać narażenia - przed użyciem zapoznać się z instrukcją
- S36/37** - nosić odpowiednią odzież ochronną i odpowiednie rękawice ochronne

Zał. 3. Podstawowe wyposażenie i czynności laboratoryjne wykonywane podczas ćwiczeń laboratoryjnych z zakresu chemii sanitarnej, chemii budowlanej, oczyszczania wody i ścieków.

Większość urządzeń w laboratorium to precyzyjne i delikatne urządzenia analityczne. Należy korzystać z nich zgodnie z instrukcjami i wskazówkami prowadzących.

W laboratorium powszechnie wykorzystywane są naczynia szklane. Szkło wykazuje się odpornością na większość czynników chemicznych, ale jest kruche. Przy posługiwaniu się naczyniami szklanymi należy zachować ostrożność w celu uniknięcia: stłuczenia szkła, skaleczeń, rozlania niebezpiecznych odczynników.

Zlewki

Zlewki to szklane naczynia laboratoryjne, najczęściej z naniesioną podziałką. Pomimo naniesionej podziałki nie należy ich stosować do odmierzania objętości wody/roztworów. Rodzaj zlewki określany jest jej pojemnością często z podaniem dodatkowo niska lub wysoka (określenie proporcji pomiędzy powierzchnią a wysokością zlewki).



Kolby stożkowe



Nazwa kolby stożkowe obejmuje szeroką grupę naczyń laboratoryjnych o charakterystycznym kształcie.

Niektóre z nich mogą posiadać naniesioną podziałkę. Pomimo naniesionej podziałki nie należy ich stosować do odmierzania objętości wody/roztworów.

Kolby te najczęściej wykorzystywane są w zestawach do sączenia oraz podczas miareczkowania. Kolby używane do miareczkowania charakteryzują się szeroką szyjką ułatwiającą ich trzymanie i mieszanie, minimalizując jednocześnie ryzyko odmierzenia

roztworu titranta poza kolbę. Kolby te noszą nazwę kolb Erlenmayera (popularnie w laboratorium określa się je nazwą erlenmajerki)

Cylindry miarowe



Cylindry miarowe spełniają funkcję podobną do pipet wielomiarowych. Odmierzanie objętości cylindrami (zwanymi też menzurkami) obarczone jest jednak większym błędem niż w przypadku pipet. W laboratorium wykorzystywane będą cylindry miarowe o pojemnościach od 10 ml do 2 dm³.

Kolby miarowe



Kolby miarowe są szkłem laboratoryjnym o dokładnie ustalonej objętości. Każda z kolb, w górnej części szyjki, posiada szlifowany pasek (kreskę). Napełnienie kolby miarowej płynem, w taki sposób, że dolny menisk płynu dotyka kreski oznacza umieszczenie w kolbie dokładnej objętości płynu odpowiadającej wielkości kolby (czynność ta nazywana jest dopełnieniem kolby miarowej do kreski). Należy pamiętać, że kolby miarowe skalowane są „na wlew” tzn., że w kolbie znajduje się ściśle określona objętość płynu, ale opróżniając kolbę uzyskamy objętość mniejszą (części płynu zostanie na

ściankach kolby). Kolby miarowe wykorzystywane są najczęściej do przygotowywania roztworów o ściśle określonym stężeniu lub wyrównywania objętości próbek do ściśle określonej objętości (co jest szczególnie istotne przy późniejszym wykonywaniu analizy z użyciem jedynie części roztworu). Przygotowanie roztworu o ściśle określonym stężeniu polega na:

- umieszczeniu w kolbie niewielkiej ilości wody
- ilościowym przeniesieniu do kolby dokładnie odważonego odczynnika
- uzupełnieniu kolby wodą pod kreskę
- dokładnym wymieszaniu zawartości kolby
- uzupełnieniu kolby wodą - do kreski
- dokładnym wymieszaniu zawartości kolby

Pojemności stosowanych kolb miarowych to najczęściej: 25, 20, 100, 200, 250, 500 i 1000 ml.

Pipety wielomiarowe



Pipety wielomiarowe są rodzajem szkła laboratoryjnego umożliwiającym dokładne odmierzanie różnych objętości płynów. W laboratorium dostępne są pipety wielomiarowe o pojemnościach z zakresu od 1 do 50 ml. Pipetami wielomiarowymi można odmierzyć każdą objętość płynu mieszczącą się w zakresie skali pipety. Przy korzystaniu z pipet nie należy wydmuchiwać płynu z pipety. Pipety są szkłem skalowanym na wylew – oznacza to, że za pomocą pipety, przy swobodnym wypływie płynu, odmierzamy do wybranego naczynia laboratoryjnego, założoną objętość płynu (do pipety nabiera się trochę większa objętość, a przy skalowaniu uwzględniana jest ilość płynu pozostająca na ściankach i w końcówce pipety). Niektóre pipety wielomiarowe mogą mieć naniesiony kolorowy pasek (pasek Schellbacha – czerwony lub niebieski) – ułatwia on dokładne określenie odmierzanej objętości.

Podczas korzystania z pipety wielomiarowej należy zwrócić uwagę na rodzaj skali – wartość „0” może być umieszczona w górnej lub dolnej części pipety.

Pipety jednomiarowe



Pipety jednomiarowe są rodzajem szkła laboratoryjnego umożliwiającym precyzyjne odmierzanie konkretnej objętości płynu. Każda z nich w górnej części ma naniesiony szlifowany pasek (kreskę) – skalowanie każdej pipety odbywa się indywidualnie. Pipetę napełnia się w taki sposób aby dolny menisk płynu dotykał do kreski (w przypadku płynów mocno zabarwionych górny menisk). W laboratorium dostępne są pipety jednomiarowe o pojemnościach 1; 2; 5; 10; 20; 25; 50 i 100 ml. Pipetami jednomiarowymi można odmierzyć jedną konkretną objętość płynu odpowiadającą pojemności pipety. Przy korzystaniu z pipet nie należy wydmuchiwać płynu z pipety. Pipety są szkłem skalowanym na wylew – oznacza to, że za pomocą pipety, przy swobodnym wypływie płynu, odmierzamy do wybranego naczynia laboratoryjnego, założoną objętość płynu. Pipety jednomiarowe wykorzystywane są najczęściej do precyzyjnego odmierzania objętości próbek roztworu do analizy ilościowej.

Gruszki i nasadki

Korzystanie z pipet wymaga naciągania płynu do pipety. Do bezpiecznego i higienicznego napełniania pipet służą różnego rodzaju nasadki i gruszki. Na zajęciach najczęściej wykorzystywane będą trójzawore gruszki gumowe. Właściwe operowanie zaworkami umożliwia korzystanie z pipety bez konieczności zdejmowania gruszki.



Pipety automatyczne



Pipety automatyczne spełniają podobną rolę jak dozowniki automatyczne. W tym przypadku konieczne jest jednak nabieranie za każdym razem odmierzanej objętości płynu. Odmierzany płyn kontaktuje się jedynie z wymienną plastikową końcówką pipety (dzięki temu jedna pipeta może być wykorzystywana do odmierzania różnych płynów - po zmianie końcówek)

Większość pipet automatycznych wyposażona jest w wyrzutnik końcówek co umożliwia zdjęcie końcówki bez jej dotykania (istotne przy odmierzaniu np. płynów żrących lub materiału skażonego biologicznie).

Dozowniki automatyczne



różnych średnicach, dla każdej takiej strzykawki określona jest objętość „jednej działki”. Jedno naciśnięcie spustu dozownika odmierza objętość płynu odpowiadającą „ilości działek” nastawionych górnym pokrętkiem.

Podczas wykonywania rutynowych analiz do każdej z próbek często dodawane są te same ilości odczynników. W celu przyspieszenia wykonania analiz można korzystać z dozowników automatycznych (prawidłowe ich wykorzystanie skraca czas analizy pozwalając zachować wymaganą dokładność). Odczynniki nabierane są do plastikowych „strzykawek” o

Woda



Woda jest powszechnie wykorzystywana w laboratorium. Jeżeli w przepisach dotyczących wykonania analizy nie sprecyzowano rodzaju wody należy przyjąć, że chodzi o wodę co najmniej destylowaną. Praktycznie często wykorzystywana jest woda redestylowana (podwójnie destylowana). Woda kranowa używana jest jedynie do wstępnego mycia zabrudzonego szkła. Woda redestylowana dostępna jest w laboratorium w butlach z tubusem oraz, w odpowiednio opisanych, tryskawkach na stołach laboratoryjnych.

Tryskawki



Korzystanie z tryskawek umożliwia:

- uzyskanie strumienia wody potrzebnego przy przepłukiwaniu szkła laboratoryjnego
- dozowanie wody do kolb miarowych
- precyzyjne uzupełnianie kolb miarowych do kreski.

Tryskawki szklanej można używać wylewając wodę (wyższy koniec) lub uzyskując strumień wody (dmuchając w wyższy koniec). Podczas korzystania należy pamiętać o przytrzymaniu głowicy.

Mniejsze tryskawki z tworzywa sztucznego wykorzystywane są głównie do precyzyjnego uzupełniania kolb miarowych.

Lejki



Na zajęciach lejki najczęściej wykorzystywane będą, w połączeniu z sączkami do oddzielania zawiesin z próbek.

Sączki i sączenie



Wykonanie niektórych analiz wymaga uzyskania klarownego roztworu. W przypadku próbek mętnych należy je przesączyć oddzielając na sączku zawiesinę i uzyskując klarowny przesącz. W tym celu należy dobrać sączek o odpowiedniej średnicy i twardości (określenie połączone z rozmiarem porów: sączek twardy – małe pory, usunięcie drobnych zawiesin, długi czas sączenia; sączek miękki – duże pory, możliwość przejścia do przesączu drobnych zawiesin, krótki czas sączenia).



W przypadku kiedy wykonanie analizy wymaga uzyskania, z przesączu, ściśle określonej objętości klarownego roztworu, sączenie przeprowadza się do kolby miarowej uzupełniając ją następnie wodą do kreski.

Eksykator



Eksykator jest naczyniem wykorzystywanym do chłodzenia, studzenia i przechowywania próbek w atmosferze pozbawionej wilgoci. Umieszczany w dolnej części żel charakteryzuje się bardzo wysoką higroskopijnością i powoduje usunięcie całej wilgoci z wnętrza naczynia. Eksykator wykorzystywany jest najczęściej do studzenia próbek wysuszonych do stałej masy i przechowywania ich w okresach pomiędzy ważeniami (przy kontakcie z wilgotnym powietrzem masa próbki ulegałaby zmianie). Żel posiada ograniczone możliwości pochłaniania wilgoci – eksykator należy otwierać (przesuwając pokrywę) tylko na czas niezbędny do włożenia lub wyjęcia próbek, ograniczając dopływ wilgotnego powietrza z pomieszczenia. Zużyty żel (rozpoznanie po zmianie koloru) należy poddać regeneracji (suszenie).

Naczyńka wagowe

Precyzyjne odważanie (z dokładnością do 0,0001 g) niewielkich ilości substancji (czasami poniżej 0,1 g) jest czynnością czasochłonną. Większość odważanych substancji wykazuje właściwości higroskopijne. Jeżeli próbka w czasie ważenia zmienia swoją masę (wchłania wilgoć z powietrza), a odczyt masy może nastąpić dopiero po ustabilizowaniu się wahań wagi, to wynik ważenia substancji umieszczonej bezpośrednio na szalce wagi, w wilgotnym powietrzu, może być obarczony błędem. Naczyńko wagowe jest niewielkim, lekkim, szczelnie zamykanym, naczyniem, wykonanym z cienkiego szkła. Umieszczenie odważanej substancji w szczelnie zamkniętym naczynku wagowym (najczęściej połączone z wcześniejszym kilkukrotnym suszeniem i wystudzeniem substancji i naczynka w eksykatorze) umożliwia dokładne ustalenie masy substancji (procedura nazywana jest suszeniem do stałej masy).



Wagi i ważenie



Ze względu na wymaganą dokładność, ważenie w laboratorium chemicznym jest czynnością różniącą się od ważenia w potocznym słowa tego znaczeniu. Do celów analizy ilościowej wymagane jest ważenie z dokładnością do 0,0001 g (0,1 mg). Większość odważanych substancji wykazuje właściwości higroskopijne (ze względu na pochłanianie wilgoci, przy kontakcie z wilgotnym powietrzem masa substancji może się zmieniać w czasie odważania). Przy odważaniu tego rodzaju substancji należy korzystać z naczynek wagowych. Jeżeli wymagane jest odważenie odczynnika w stanie pozbawionym wilgoci wykorzystuje się suszarki i ekscykatory. Zestaw czynności określanych jako suszenie do stałej masy obejmuje cyklicznie wykonywane suszenie (naczynko wagowe, suszarka), studzenie (naczynko wagowe, ekscyktor) i ważenie (naczynko wagowe, waga) do uzyskania jednakowych mas ($\pm 0,0005\text{g}$) w następujących po sobie dwóch ważeniach – procedura ta jest czasochłonna.



Przy odważaniu do celów analizy ilościowej próbek w stanie takim w jakim się znajdują w pojemnikach/opakowaniach w laboratorium będzie stosowany następujący sposób (opis dotyczy wykorzystania analitycznej wagi elektronicznej):

- włączenie wagi
- wybór wyświetlanych jednostek masy (g, mg)
- umieszczenie na szalce wagi pustego, suchego naczynka wagowego (naczynko należy przenosić suchymi i czystymi rękoma)
- wytarowanie wagi z pustym naczynkiem (diody kontrolne zero i stabilizacja)
- umieszczenie w naczynku naważki substancji (przy potrzebie zważenia konkretnej ilości substancji praktycznie jest początkowo umieścić w naczynku ilość mniejszą i stopniowo dosypywać do uzyskania wymaganej masy)
- odczytanie masy na wyświetlaczu wagi (diody kontrolna „stabilizacja”) i ewentualne dodanie lub odjęcie pewnej ilości substancji
- odczytanie ostatecznego wyniku (diody kontrolna „stabilizacja”).

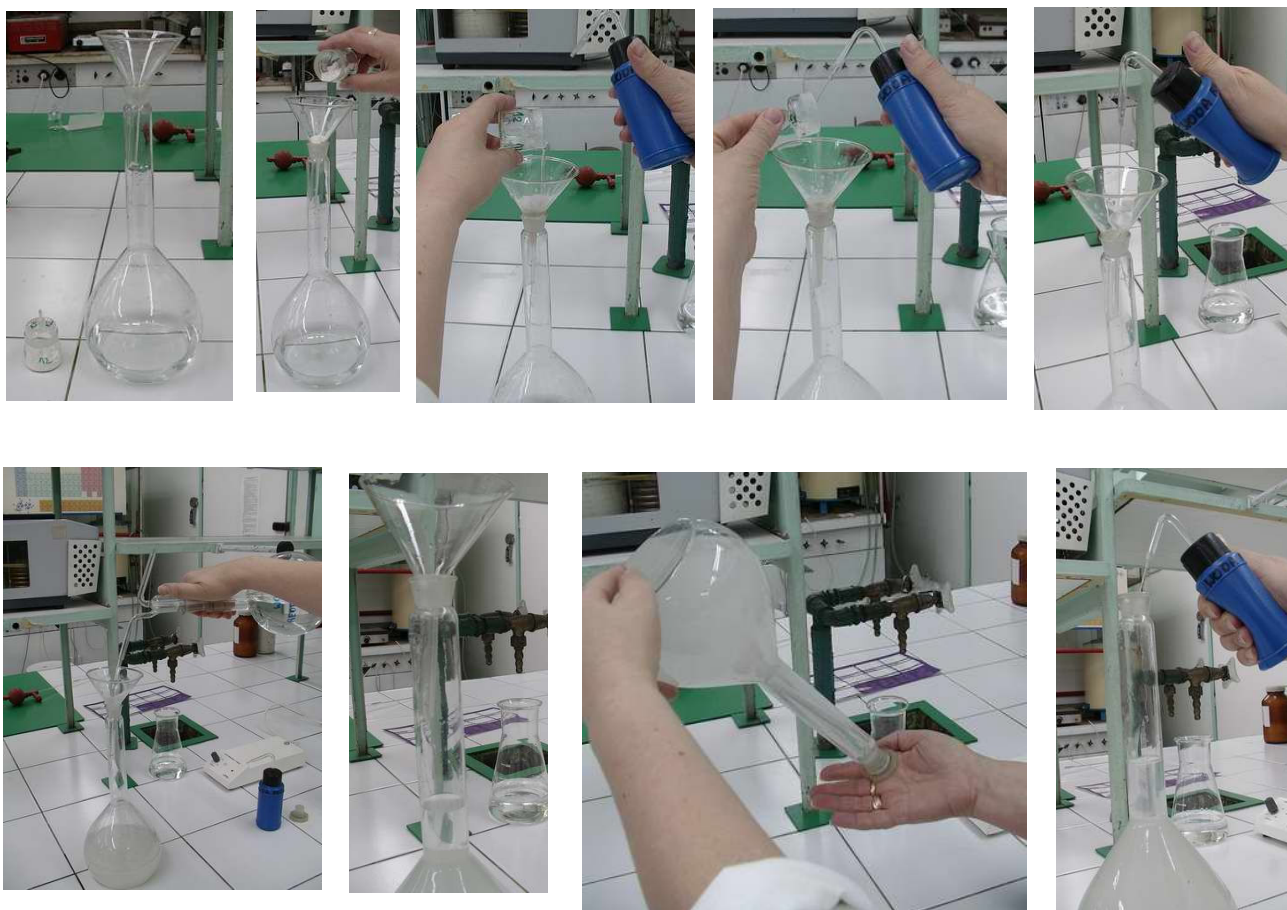


W przypadku kiedy odważana substancja nie wykazuje właściwości higroskopijnych, a wystarczająca będzie mniejsza dokładność ważenia, można zamiast naczynka wagowego wykorzystać papierki wagowe (woskowane papierki umożliwiające łatwe zsypanie całej ilości odważanej substancji)

Przeniesienie ilościowe odważonego odczynnika do roztworu

Ilościowe przeniesienie jest pojęciem określającym przełożenie **dokładnie całej** ilości substancji z jednego pojemnika do drugiego. W czasie zajęć laboratoryjnych najczęściej będzie to dotyczyło umieszczenia całej ilości dokładnie odważonego odczynnika w kolbie miarowej w celu uzyskania ściśle określonej objętości roztworu zawierającego dokładnie zważoną ilość odczynnika. Odważany odczynnik znajduje się najczęściej w naczyniu wagowym, a jego część przywiera do ścianek i/lub wieczka naczynia. W takim przypadku przeniesienie ilościowe polega na:

- umieszczeniu lejka w szyjce odpowiedniej kolby miarowej
- przesypaniu zawartości naczynia wagowego na lejek
- dokładnym, kilkukrotnym przepłukaniu naczynia wagowego nad lejkiem (tryskawką)
- dokładnym, kilkukrotnym przepłukaniu wieczka naczynia wagowego nad lejkiem (tryskawką)
- wlewaniu wody przez lejek do kolby (cała ilość odczynnika znajdująca się na lejku powinna dostać się do kolby) – na tym etapie dolewanie wody należy zakończyć przed dopełnieniem kolby do kreski



Mieszadło magnetyczne



Mieszadła magnetyczne mogą być wykorzystywane podczas wykonywania analizy miareczkowej (przy braku wprawy trudność może stanowić jednoczesne precyzyjne dozowanie roztworu titranta z biurety połączone z płynnym mieszaniem miareczkowanej w kolbie próbki). Mieszadło magnetyczne składa się z podstawy, w której znajduje się obracające się (z regulowaną

prędkością) metalowe ramię oraz umieszczanego w naczyniu z próbką magnesu, zalanego odpornym na działanie czynników chemicznych tworzywem sztucznym. W kolbie z próbką należy ostrożnie umieścić magnes, kolbę postawić na mieszadle i uregulować obroty zapewniające płynne mieszanie zawartości kolby. Korzystanie z mieszadła magnetycznego pozwala skupić uwagę na prawidłowej obsłudze biurety.



Butelki z wkraplaczem



Podczas wykonywania analizy miareczkowej do próbki, z biurety, dozowany jest roztwór titranta. Punkt końcowy miareczkowania identyfikowany jest najczęściej przez zmianę barwy, wcześniej wprowadzonego do próbki wskaźnika. Wskaźnik zazwyczaj dodawany jest w ilości kilku kropli. Do tego celu służą buteleczki z pipetkami zaopatrzonymi w gumowe smoczki (wkraplacze).

Biureta



Pojęcie biureta dotyczy grupy urządzeń, których wspólną cechą jest możliwość dokładnego i precyzyjnego, stopniowego dozowania niewielkich objętości roztworu, o ściśle określonym stężeniu, do analizowanych próbek.

Obsługa biurety polega na jej napełnieniu, wyzerowaniu, dozowaniu w trakcie miareczkowania, odczycie wyniku po zakończonym miareczkowaniu, a sposób obsługi zależy od typu biurety. W czasie zajęć w laboratorium wykorzystywane będą biurety półautomatyczne oraz elektroniczne.



Czynność	Biureta półautomatyczna	Biureta elektroniczna
Napełnianie	Naciśnięcie plastikowej butelki powoduje przetłoczenie roztworu z butelki do biurety	Włączenie biurety (On/Off). Ustawienie przełącznika w pozycji „Fill”. Ruch pokrętkiem „w górę” (tylko zgodnie ze strzałką na wyświetlaczu) powoduje nabranie roztworu do biurety. Zakończenie napełniania następuje w momencie lekkiego wyczuwalnego oporu.
Zerowanie	Po zakończeniu napełniania nadmiar roztworu z biurety odsysany jest automatycznie (w momencie zwolnienia nacisku na butelkę)	Naciśnięcie przycisku „Clear” powoduje wyzerowanie wskazania biurety i wyświetlenie wartości 00,00.
Dozowanie	Odkręcanie teflonowego kranika do uzyskania wymaganej szybkości dozowania	Ustawienie przełącznika w pozycji „Titr”. Ruch pokrętkiem „w dół” (tylko zgodnie ze strzałką na wyświetlaczu) powoduje dozowanie roztworu z biurety
Odczyt wyniku	Ze skali biurety	Wynik na wyświetlaczu biurety

Miareczkowanie



Miareczkowanie jest czynnością wykonywaną podczas ilościowej analizy objętościowej. Analiza ta polega na ilościowym oznaczeniu substancji w badanej próbce przez wprowadzanie do próbki, za pomocą biurety, roztworu substancji, o ściśle określonym stężeniu, reagującej chemicznie z substancją oznaczaną. Zapisując równanie przebiegającej reakcji oraz znając objętość i stężenie dozowanego roztworu substancji (titranta) można obliczyć ilość substancji oznaczanej (analitu).

Miareczkowanie polega na dozowaniu roztworu o ściśle określonym stężeniu (titranta) z biurety do naczynia z roztworem oznaczanej substancji (analitem). Dozowanie kończy się w chwili kiedy titrant przereaguje stechiometrycznie z analitem. Koniec miareczkowania ustalany jest w oparciu o zmianę barwy, wcześniej wprowadzonego do analizowanej próbki, wskaźnika. Wskaźniki do różnych oznaczeń dobierane są w taki sposób aby zmiana ich barwy wskazywała punkt, w którym titrant przereagował stechiometrycznie z analitem.

W ujęciu praktycznym miareczkowanie polega na:

- przygotowaniu analizowanej próbki (określenie objętości i umieszczenie próbki w erlenmajerce o odpowiednio dobranej pojemności)
- napełnieniu i wyzerowaniu biurety
- dozowaniu roztworu z biurety do próbki (przy ciągłym mieszaniu próbki, szybkość dozowania powinna być największa na początku miareczkowania i przechodzić w dozowanie kroplami pod koniec miareczkowania)
- zakończeniu dozowania w chwili zmiany barwy wskaźnika (w idealnym przypadku zakończenie miareczkowania następuje po dodaniu ostatniej kropli roztworu, która spowodowała zmianę barwy wskaźnika)
- odczytaniu (i zapisaniu) z podziałki biurety objętości zużytego roztworu titranta

Sposób napełniania, zerowania i dozowania zależy od typu użytej biurety.

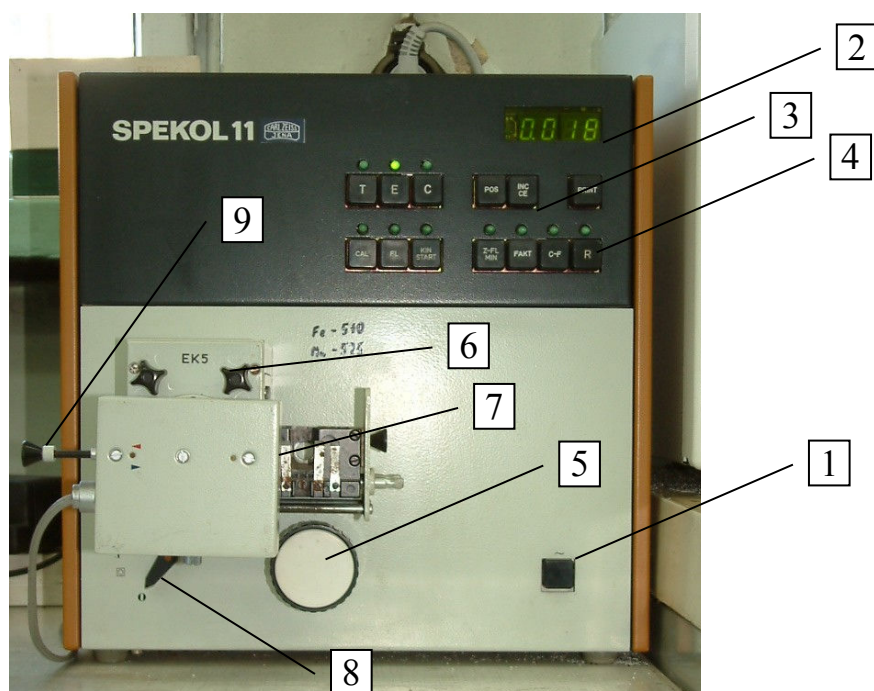
Prawidłowy sposób miareczkowania



Zał. 4. Wskazówki dotyczące korzystania ze spektrofotometru SPEKOL – 11

Urządzenie SPEKOL – 11 jest jednowiązkowym spektrofotometrem pracującym w zakresie światła widzialnego (VIS). SPEKOL – 11 składa się z następujących głównych elementów:

1. włącznika/wyłącznika
2. wyświetlacza
3. panelu przycisków
4. przycisku zerowania
5. śruby mikrometrycznej do ustawiania długości fali świetlnej
6. śrub mocujących przystawkę pomiarową
7. przystawki pomiarowej
8. dźwigni przesłony
9. dźwigni filtra



Rys. 1. Spektrofotometr Specol-11

Wykorzystując SPEKOL – 11 do pomiarów fotometrycznych, metodą skali wzorców, w zakresie światła widzialnego należy:

1. włączyć urządzenie
2. dokonać wyboru mierzonego parametru (absorbancja/eksynkcja, transmitancja lub stężenie)
3. przymocować odpowiednią przystawkę pomiarową
4. dobrać parę kuwet
5. dobrać długość fali świetlnej do wykonania pomiarów

6. sprawdzić dobraną parę kuwetek
7. wykonać pomiary dla skali wzorców i próbek badanych
8. wyłączyć urządzenie

Uwagi praktyczne:

- Urządzenie należy włączyć na ok. ½ h przed rozpoczęciem pomiarów
- Błędy pomiarów można zmniejszyć rozpoczynając pomiary od stężenia najmniejszego.
- Kuwetki należy chwycić tylko za matowe ścianki.
- Kuwetki należy napełniać, tak aby zapewnić poziom wystarczający do wykonania pomiaru i aby uniknąć niebezpieczeństwa wycieknięcia zawartości kuwetek do przystawki pomiarowej w trakcie przestawiania karetki. Praktycznie oznacza to napełnianie kuwetek do ok. 1/2 - 2/3 ich wysokości.
- Kuwetki należy 3-krotnie przepłukiwać roztworem, dla którego dokonujemy pomiaru (przy urządzeniu należy ustawić naczynie na zlewki).
- Kuwetki należy osuszać i dokładnie wycierać ścianki pomiarowe miękką szmatką lub bibułą.
- W przypadku dostania się roztworu do przystawki pomiarowej należy ją osuszyć bibułą.
- Jeżeli w trakcie pomiaru występują duże wahania odczytu należy upewnić się czy w do kuwetki nie dostały się zanieczyszczenia i/lub wytrzeć krople roztworu spływające ze ścianek kuwetek.
- Przed każdym pomiarem należy sprawdzić i ewentualnie skorygować wyzerowanie urządzenia dla kuwetki z odnośnikiem (np. wodą redestylowaną)
- zerowanie spektrofotometru „na wybrany roztwór” oznacza ustalenie zerowej wartości absorbancji dla roztworu w kuwetce, która znajduje się na linii biegu promieni świetlnych w momencie naciskania przycisku zerowana (R). Często, jako odnośnik, używana jest woda redestylowana.

Ad. 1. Włączenie urządzenia.

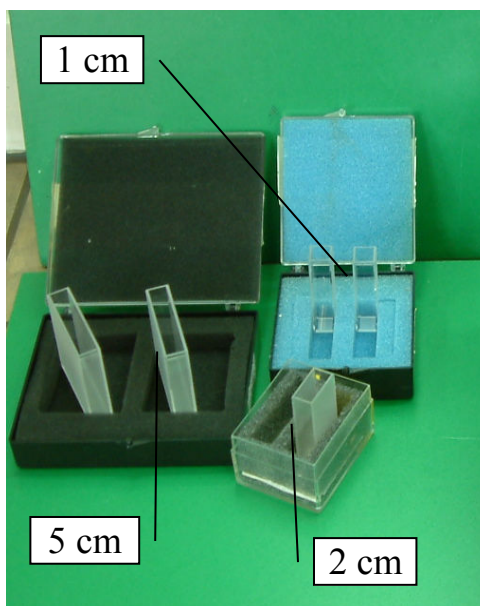
Urządzenie włącza się przyciskiem włącznika sieciowego (1). Po włączeniu zapalają się lampki kontrolne wszystkich przycisków i wszystkie segmenty wyświetlacza – ma to na celu potwierdzenie sprawności lampek i wyświetlacza.

Ad. 2. Wybór mierzonego parametru

Po kontroli sprawności wyświetlacza i kontrolki zaczynają migać trzy kontrolki przycisków oznaczonych *T*, *C* i *E*. Naciśnięcie wybranego przycisku oznacza ustawienie urządzenia w tryb pomiaru transmitancji (*T*), ekstynkcji (*E*) lub stężenia (*C*). W metodzie krzywej wzorcowej najpraktyczniejszą wielkością jest absorbancja, która odpowiada ekstynkcji.

Ad. 3. Przymocowanie odpowiedniej przystawki pomiarowej.

Dobór przystawki pomiarowej zależy od rodzaju używanych kuwet. Przystawka (7) mocowana jest dwiema śrubami (6). Jej położenie ustalane jest przez otwory i bolce centrujące.

Ad. 4. Dobór pary kuwet.

Możliwe jest wykonywanie pomiarów w kuwetach o różnej długości drogi optycznej (grubości warstwy roztworu). Praktycznie wykorzystuje się trzy rodzaje kuwet: 1, 2 i 5 cm (rys. 2). Do pomiarów należy dobrać parę kuwet o dokładnie tej samej długości drogi optycznej. W obrębie jednego rozmiaru istnieją niewielkie różnice pomiędzy poszczególnymi kuwetami. Każda z kuwet opisana jest przez podanie w cm, z dokładnością do trzeciego miejsca po przecinku, jej grubości. Do pomiarów należy dobrać jednakowo opisaną parę kuwet. Każda z kuwet ma dwie wyraźnie matowe ścianki – kuwety należy chwycić dotykając tylko ścianek matowych.

Rys. 2. Kuwety 1, 2 i 5 cm

Ad. 5. Dobór długości fali świetlnej.

Do pomiarów fotometrycznych dobrać należy, taką długość fali, przy której występuje maksimum na krzywej widma absorpcji. Widmo absorpcji, przy wykorzystaniu spektrofotometru SPEKOL – 11 uzyskujemy przez wykonanie szeregu pomiarów absorbancji dla różnych długości fal świetlnych. Ustalenie barwy dopełniającej analizowanej substancji może znacznie skrócić czas potrzebny na określenie analitycznej długości fali. W trakcie wykonywania pomiarów kolejno:

- a) w jednej z komór przystawki pomiarowej umieszczamy kuwetkę z odnośnikiem np. wodą redestylowaną;
- b) w drugiej komorze przystawki pomiarowej umieszczamy kuwetkę z roztworem analizowanej substancji;
- c) ustawiamy wybraną długość fali (rys 3.). Przy pomiarach wykonywanych dla długości fal w zakresie powyżej ok. 600 nm należy ustawić dźwignę filtra (Rys. 1. - 9) w pozycji wyciągniętej.

- d) po umieszczeniu, na linii biegu wiązki światła, kuwetki z wodą zerujemy urządzenie (przycisk R – rys. 1);
- e) przesuamy karetkę przystawki pomiarowej umieszczając na linii biegu wiązki światła, kuwetkę z roztworem analizowanej substancji;
- f) odczytujemy (wyświetlacz) i zapisujemy zmierzoną wartość (najczęściej absorbancji) oraz odpowiadającą jej długość fali świetlnej (śruba mikrometryczna);
- g) czynności c – f powtarzamy do czasu zebrania danych wystarczających do określenia szukanej długości fali świetlnej.



Rys. 3. Śruba mikrometryczna nastawy długości fali świetlnej (nastawiona na 690 nm).



Rys. 4. Przystawka pomiarowa do kuwet 5 cm.

Ad. 6. Sprawdzenie dobranej pary kuwet.

Po ustaleniu i nastawieniu wybranej długości fali świetlnej należy obie wybrane kuwetki napęlnić wodą redestylowaną i wyzerować urządzenie na jedną z nich. Jeżeli obie kuwetki w jednakowym stopniu pochłaniają światło o nastawionej długości fali to odczyt dla drugiej kuwetki powinien wynosić zero. Jeżeli odczytana, dla drugiej kuwetki mierzona wartość absorbancji jest różna od zera, należy dokonać wyboru, która z kuwetek będzie pomiarowa, a która odnośna i przyjąć odpowiednią wartość poprawki dla bezpośrednich odczytów z urządzenia.

Ad. 7. Pomiary dla skali wzorców i próbek badanych.

Roztwory skali wzorców uszeregować od najmniejszego do największego. Sprawdzić ustawienie wybranej długości fali świetlnej. Kuwetkę odnośną napęlnić wodą redestylowaną i

umieścić po wybranej stronie karetki. Kuwetkę pomiarową napełniać po kolei roztworami wzorcowymi (przepłukując ją kolejnymi roztworami) i dokonywać pomiarów absorbancji. sprawdzając i ewentualnie korygując wyzerowanie urządzenia każdym pomiarem. W taki sam sposób postępować z zestawem badanych próbek.

Ad. 8. Wyłączenie urządzenia.

Wyłączyć spektrofotometr przyciskiem wyłącznika. Kuwetki przepłukać wodą redestylowaną i umieścić w pojemniku z wodą redestylowaną. W razie potrzeby osuszyć przystawkę pomiarową. Uporządkować i sprzątnąć stanowisko pracy.